

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA

MAUTHNER NÁNDOR

'SIGMOND ELEK

SZÉKI TIBOR

VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLII. ÉVFOLYAM 1936.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1936

MAGYAR
CHEMIAI FOLYOIRAT

ALAPÍTÁSI ÉVI SZÁMA
A CHEMIAI KÖNYVTÁR KIADÁSÁBÓL

MUNKÁK ÉS HÍRDESEMNYEK
TARTALOMJA

KIADTA
A KÖNYVTÁR MUNKÁINAK FOLYÓIRATÁBÓL
A KÖNYVTÁR MUNKÁINAK FOLYÓIRATÁBÓL

ALAPÍTÁSI ÉVI SZÁMA
A CHEMIAI KÖNYVTÁR KIADÁSÁBÓL
MUNKÁK ÉS HÍRDESEMNYEK
TARTALOMJA
KÖNYVTÁR MUNKÁINAK FOLYÓIRATÁBÓL
KÖNYVTÁR MUNKÁINAK FOLYÓIRATÁBÓL

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XLII. évfolyam 1936.

TARTALOM.

| | Oldal |
|---|----------|
| Bakos Tibor: lásd Goll György. | |
| Bitskei József: A cukor jodometriás meghatározása ... | 116 |
| — Über die jodometrische Bestimmung des Zuckers ... | 124 |
| Bognár Aurél: Széntartalmú anyagok hidrogénezése oldószerek jelenlétében ... | 37 |
| — Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe in Gegenwart von Lösungsmitteln ... | 48 |
| -- Szén hidrogénezése különböző oldószerek jelenlétében ... | 162 |
| — Druckhydrierung einer Kohle in Gegenwart von Lösungsmitteln ... | 168 |
| Bruckner Győző: α -Aryl- β -amino- és β -hidroxilaminopropanolok új szintézise ... | 82 |
| — Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Aminopropanolen ... | 97 |
| — Tanulmányok egy új ephedrinszármazék-szintézis köréből ... | 142 |
| — Studien über eine neue Synthese von Ephedrin-Abkömmlingen ... | 153 |
| Brummer Ernő: Fényérzékeny emulzio előállítása napfényen ... | 55 |
| — Apparat zur Herstellung von lichtempfindlichen Emulsionen bei Tageslicht ... | 56 |
| Erdey-Grúz Tibor: Ezüstkristályok elektrolitos növekedéséről ... | 98 |
| Garzuly-Janke R.: Az izomér nitranilinek reakciója hidrogénperoxiddal sósavas oldatban ... | 169 |
| — On the Effects of hydrogenperoxyde on the isomer Nitranilins in Hydrochloric Solutions ... | 172 |
| Gedeon Tihamér: Talajvíz összetételének változása és az abból levonható következtetések ... | 12 |
| Goll György és Bakos Tibor: Az ezüstsulfid kristályos szerkezetének röntgenografikus vizsgálata ... | 110 |
| — Über die Struktur des Silbersulfids ... | 116 |
| Jelentés a szakosztály üléseiről ... | 139, 196 |
| Kiss Árpád: Erős elektrolitek elnyelési szinképéről ... | 185 |
| — Über das Absorptionsspektrum von starken Elektroliten ... | 190 |
| Krámli András: lásd Bruckner Győző. | |
| Mattyasovszky-Zsolnay László: Porcellángyártás csonkamagyarországi nyersanyagból ... | 153 |

| | Oldal |
|---|-------|
| Mauthner Nándor: A glukokávéssav szintézise | 3 |
| — Die Synthese der Glukokaffeesäure | 5 |
| — A homosyringasav szintézise | 6 |
| — Die Synthese der Homosyringasäure | 11 |
| — Vizsgálatok a tetroxibenzolokról | 177 |
| — Untersuchungen über die Tetroxybenzole | 180 |
| — Egy új pyrogallolaldehid szintézise | 181 |
| — Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehyds | 184 |
| Náray-Szabó István: Az u. n. „kristályos bórról“ | 21 |
| — Über das sog. „kristallisierte Bor“ | 30 |
| — A reakciósebesség kutatásának újabb haladásáról | 30 |
| Pólya János: Hadigázok oldatainak abszorpciós spektrumairól | 60 |
| — Spectres d'absorption des solutions des gaz de guerre | 66 |
| Szabó Zoltán: A káliumklorid és nátriumklorid ion-aktivitásairól | 16 |
| — Über Ionaktivitäten des KCl und NaCl | 21 |
| — Az elektrolitoldatok entropiájáról | 49 |
| — Über die Entropie der Elektrolytlösungen | 54 |
| — A sósav-káliumklorid-lánc elektromotoros erejéről I. | 172 |
| — Über die Elektromotorische Kraft einer Salzsäure-Kaliumchloridkette | 176 |
| Szarvas Pál: A higany elektrokémiai viselkedése „idegen-ionos“ oldatokban | 66 |
| — Elektrochemisches Verhalten des Quecksilbers in „fremd-ionigen“ Lösungen | 81 |
| Tóth Géza: Az élesztő-sejthártya polysaccharidjának enzimatiskus előállítása | 56 |
| — Isolierung des Hefemembran-Polysaccharides auf enzymatischem Wege | 60 |
| Vavrinecz Gábor: Nagy egyenértékű alapanyag jodométriás oldatok beállításához | 1 |
| — Jodometrische Urtitriersubstanz mit hohem Aequivalentgewicht | 2 |
| — A szacharóz kristálytani vizsgálata V. | 124 |
| — Kristallographische Untersuchung der Saccharose V. | 138 |
| Zsivny Viktor: Az 1934 és 1935 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások | 190 |

4125

404 165/1936
A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL 1936-IV-27

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA

MAUTHNER NÁNDOR

'SIGMOND ELEK

SZÉKI TIBOR

VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1936. JANUÁR—MÁRCIUS

XLII. ÉVFOLYAM. 1—3. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1936

TARTALOM.

Oldal

| | |
|---|----|
| <i>Vavrinecz Gábor</i> : Nagy egyenértéksúlyú alapanyag jodometriás oldatok beállításához | 1 |
| — Jodometrische Urtitersubstanz mit hohem Aequivalentgewicht | 2 |
| <i>Mauthner Nándor</i> : A glukokávésav szintézise | 3 |
| — Die Synthese der Glucokaffesäure | 5 |
| — A homosyringasav szintézise | 6 |
| — Die Synthese der Homosyringasäure | 11 |
| <i>Gedeon Tihamér</i> : Talajvíz összetételének változása és az abból levonható következtetések | 12 |
| <i>Szabó Zoltán</i> : A káliumklorid és nátriumklorid iónaktivitásairól | 16 |
| — Über Ionenaktivitäten des KCl und NaCl | 21 |
| <i>Náray-Szabó István</i> : Az ú. n. „kristályos bórról“ | 21 |
| — Über das sog. „kristallisierte Bor“ | 30 |
| — A reakciósebesség kutatásának újabb haladásáról | 30 |
| <i>Bognár Aurél</i> : Széntartalmú anyagok hidrogénezése oldószerek jelenlétében | 37 |
| — Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe in Gegenwart von Lösungsmitteln | 48 |

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLII. KÖTET.

1936. JANUÁR—MÁRCIUS

1—3. FÜZET

Nagy egyenértékű alapanyag jodometriás oldatok beállításához.

Vavrincez Gábor-tól.

Érk. 1935. X. 12.

Igen hig, mint pl. n/50 vagy n/63,57 tioszulfátoldatoknak beállításánál, illetőleg titerének meghatározásánál kapott eredmények, a szokásos jodometriás alapanyagok kis egyenértékűsége miatt, nem kellő pontosságúak. Ezért olyan állandó összetételű vegyület után kutattam, melynek nagy egyenértékűsége van. Nagy egyenértékűsége előnye eléggé ismertek; elegendőnek vélem erre vonatkozólag *Incze György*¹ részletes indoklására hivatkozni.

Az az eljárás, hogy kis egyenértékű alapanyagból a mérési hibák hatásának csökkentése végett a szükséges mennyiség sokszorosát mérjük le és ennek hígított oldatából ismert részt kipipettázunk, sok új hibaforrást vezet be. E hibaforrások különösen ipari laboratóriumokban okozhatnak nagy hibákat, mert ott a hőmérséklet ingadozásai igen jelentékenyek még rövid időn belül is; ezenkívül különféle származású (és rendszerint *nem hitelesített*) mérőlombikok, pipetták képezik a főszerelést, más-más normálhőmérsékleten kalibrálva. E mérőedények pontos utánkalibrálására pedig — a mai racionalizálási irányzat mellett — sem idő, sem egyéb szükséges dolog nem áll rendelkezésre. Hosszú időn át használt tioszulfátoldat titerének időközi ellenőrzésére tehát nem marad más, mint egy könnyen hozzáférhető, nagy egyenértékű alapanyag.

A jodometriában használatos alapanyagok egyenértékűsége többnyire igen kicsiny:

| | |
|---|---------|
| $\frac{1}{4} \text{As}_2\text{O}_3$ | 49,455* |
| $\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 49,035 |
| $\frac{1}{6} \text{KJO}_3$ | 35,669 |
| $\frac{1}{2} \text{J}_2$ | 126,92 |

Ezzel szemben az alkáli- és acidimetriában, valamint a mangano-metriában használt alapanyagok egyenértékűsége jóval nagyobb:

| | |
|----------------------------|---------|
| KHCO_3 | 100,104 |
| $\frac{1}{2} \text{HgO}$ | 108,305 |
| benzoesav | 122,047 |
| $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ | 389,94 |
| Mohrsó | 392,13 |

¹ *Incze*: Magy. Chem. Folyóirat 22. (1916) 135 és 136.

* Az 1934 évi nemzetközi atomsúlyokkal számítva.

Jodometria céljaira kerestem tehát nagy egyenértéksúlyú, állandó összetételű, könnyen hozzáférhető anyagot és ilyent a réz vegyületei között reméltem találhatni. A kristályos rézszulfát nem alkalmas, mert száraz levegőn hamar elveszti kristályvizét. A *Tutton*-féle kettősók már alkalmasabbnak látszottak, levegőn állandók, de exikkátorban aránylag rövid idő alatt elvesztik kristályvizüknek jelentékeny részét. A tetragonos rendszerben kristályosodó és röntgenográfiailag is jól definiált halogénkettősókra fordult figyelmem. A bromidok megint nem alkalmasak, mert oldatuk bepárologatása közben, bróm felszabadulása mellett kuprobromid válik ki az oldatukból s így állandó titerű, meghatározott összetételű készítmény előállítása bizonytalan. A kloridok közül a kálium- és ammoniumvegyületeket állítottam elő és vizsgáltam meg.

A káliumkupriklorid hajlamos a bomlásra, amennyiben átkristályosításnál KCl kristályokkal kevert kettőssót ad. Az ammoniumkuprikloridnál ezt nem észleltem, ezért ezt a vegyületet próbáltam ki és vizsgáltam meg használhatóság szempontjából.

Az ammoniumkupriklorid $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ igen könnyen előállítható kristályos kuprikloridból $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ és ammoniumkloridból. Ha kellő tisztaságú anyagokból indulunk ki és a stöchiometriai arányt betartjuk, már első kristályosításnál tisztán kapjuk a kettőssót. Egyébként Kahlbaum is készíti és hozza forgalomba „zur Analyse“ tisztaságban. A készítmények tisztaságát és titerét a réznek gravimetriás meghatározása által igen könnyen ellenőrizhetjük.

A kettőssó állandóságáról alábbi kísérletek nyújtanak felvilágosítást. Miután a friss készítményt szűrőpapír között néhány napig szárítottam, megszítálva jól záró üveg dugós üvegbe tettem; a súlyállandóságról két héten át exikkátorban való szárítás által győződtem meg 25–30° szobahőmérséklet mellett:

| | súlyvesztesség |
|------------------------------|----------------|
| szabad levegőn 14 nap alatt | 0,14 % |
| CaCl_2 fölött 1 „ „ | 0,17 „ |
| „ „ további 2 hét alatt | 0,00 „ |

A higroszkópos nedvesség tehát klórcalcium fölött az első 24 órában eltávozott és a készítmény azontúl a 25–30° meleg ellenére is állandónak mutatkozott.

A kettőssó jodometriás egyenértéksúlya azonos a molekulasúlyal $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 277,51$ és ez elegendő nagy ahhoz, hogy igen híg oldatok titerét is nagy pontossággal lehessen meghatározni.

A titer beállítása úgy történik, hogy a lemért sót (n/50 oldat esetében pl. 0,20–0,25 g-ot) egy-két cm³ vízben oldunk és egy fél gramm jódkálium hozzáadása után azonnal titráljuk. Ha a tioszulfát-oldat lúgos konzerválószer tartalmazna, titrálás előtt néhány csepp jégecetet is kell adnunk a reakciókeverékhez.

Jodometrische Urtitersubstanz mit hohem Aequivalentgewicht.

Die gebräuchlichsten jodometrischen Urtitersubstanzen haben zu niedrige Aequivalentgewichte (nicht wie die meisten acidi- und alkalimetrischen u. andere, welche viel höhere Verbindungsgewichte besitzen); dieser Mangel macht sich

besonders dann merkbar, wenn sehr verdünnte Lösungen (z. B. n/50 oder n/63,57) genau einzustellen sind und nur eine gewöhnliche analytische Waage zur Verfügung steht. In solchen Fällen leistet das Kupferdoppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit dem Äquivalentgewicht 277,51 vorzügliche Dienste; es ist luftbeständig und verliert bei Zimmertemperatur sein Kristallwasser über Chlorcalcium nicht.

G. Vavrinecz.

A glukokávésav szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1935. XI. 20.

A kávésav igen elterjedt a növényországban. Így elkülönítették² a Pinus Laricio Poir és a vörösfenyő gyantájából, a foltos bürökben (*Conium maculatum*) A. W. Hoffmann³ mutatta ki jelenlétét, Körner⁴ a Cinchona cupreából különítette el. A legismertebb előfordulása a kávésavnak, mely szerint a kávébabban előforduló, chlorogénsav⁵ lúgos hidrolízise útján képződik. Több kutató azon véleményének adott kifejezést, hogy a kávésav különböző növényekben glukozidja alakjában fordul elő. Így legutoljára P. Bourdet és A. Tourton⁶ kimutatták, hogy a Digitalis purpureában nem mint eddig tévesen hitték, tannin, hanem kávésav fordul elő. E kutatók szintén azon véleményen vannak, hogy a kávésav e növényben glukozidja alakjában fordul elő. A kávésav glukozidját növényekből még nem sikerült elkülöníteni. Mivel én az első aromás oxikarbonsavtól leszármazó glukozidsav, a glukosyringasav⁷ előállítása óta ezen vegyületsorozatnak⁸ számos képviselőjét állítottam elő, megkíséréltem az igen érdekes glukokávésav szintézisét. E vegyület szintézisének ugyanazon módszert alkalmaztam, melyet legelőször a glukosyringasav szintézisének dolgoztam ki. E szintézis eszközlése céljából az oxikarbonsavak észterjeit kondenzáljuk α -acetobromglukózzal és a keletkező tetraacetylglukooxikarbonsavészter elszappanosításánál híg báritvízzel nemcsak az acetylgyökök hasadnak le, hanem a karboxilgyökön levő metylcsoport is lehasad és szabad glukozidsav keletkezik. A kávésav glukozidjának szintézise céljából így szükségem volt a kávésavmethylészterre. Posner⁹ megkísérelte már a kávésav észterifikálását methylalkohollal és kénsavval, de e kísérletnél nem a kávésav methylészterjét, hanem egy más, a kiindulási anyagtól különböző, szódában oldható vegyületet nyert. En megkíséréltem a kávésavmethylészter előállítását methylalkohollal és sósavgázzal, de az eredmény ugyanaz volt, szintén egy szódaoldatban oldható termék keletkezett, mely azonos volt a Posner által leírt termékkel.

¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem II. számú vegytani intézetében készült dolgozat.

² Bamberger M. 12, 444; Bamberger und Landsiedl M. 18, 502.

³ Ber. 17, 1922.

⁴ Ber. 15, 2624.

⁵ Ann. 358, 329.

⁶ Bull. soc. Chim. 45, 770 (1929).

⁷ Math. és Természettud. Értesítő 29. köt. 36 (1911); Journ. für prakt. Chemie 82, 271 (1910).

⁸ Math. és Természettud. Értesítő 29. köt. 970; ugyanott 31. köt. 89, 32. köt. 41, 33. köt. 250; Journ. für prakt. Chemie 83, 556; 83, 769; 91, 177; 97, 221.

⁹ Posner, Journ. für prakt. Chemie 82, 432 (1910).

A kávésavmethylestert sikerült a következő kerülő úton előállítani. Kiindultam az irodalomban már ismertetett dikarbomethoxykávésavból, melyet könnyen lehet előállítani a kávésav lúgos oldatának klórszénsavmethyllal való összerázása útján. Ez utóbbi vegyületet éteres-methylalkoholos oldatban diazometánnal methyleztem és a methylesterből a karbomethoxygyököket hideg nátronlúggal hidrogénáramban lehasítottam. Így hozzájutottam a kávésavmethylesterhez. A kávésavmethylestert β -acetobromglukózzal kondenzáltam lúgos acetonos oldatban közönséges hőmérsékleten, amikor tetraacetylglukokávésavmethylester képződött. A tetraacetylglukokávésavmethylester elszappanosítása által báritvízzel közönséges hőmérsékleten a glukokávésav állott elő.

Kávésavmethylester.

Fenti vegyület előállításához szükséges kávésavat protocatechualdehydnek malonsavval való hevítése útján nyertem jégecet jelenlétében és a kávésavat további tisztítás céljából meleg vízből kristályosítottam át.

A dikarbomethoxykávésavat *E. Fischer* és *R. Oetker*¹ adatai szerint állítottam elő. A dikarbomethoxykávésavat a következő módon alakítottam át észterjévé:

10 g dikarbomethoxykávésavat 60 cm³ methylalkoholban oldottam, 30 cm³ étert adtam hozzá, jeges vízbe helyeztem és +10 C°-on 10 cm³ nitrozomethylurethanból fejlesztett éteres diazomethanoldatot öntöttem hozzá. Az oldatot 1 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam, azután ledesztilláltam az étert. A visszamaradó terméket további tisztítás nélkül az alábbi módon szappanosítottam el nátronlúggal: 10.5 g dikarbomethoxykávésavmethylestert 100 cm³ alkoholban oldottam, egy háromtubusos Woulf-féle palackba öntöttem és a levegőt hidrogénnel kiszorítottam. Ezután 75 cm³ 2 n. nátronlúgot vízzel való hűtés közben csepegtettem az edénybe. A reakcióelegyet ezután $\frac{3}{4}$ óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam, miközben folyton hidrogént vezettem át rajta. Ezután hűtés közben 78 cm³ 2 n. kénsavval megsavanyítottam és az oldatot éterrel összeráztam. Az éteres oldatot kétszer híg nátriumbikarbonátoldattal összeráztam és nátriumszulfáttal szárítottam. Az észtert további tisztítás céljából vízből kristályosítottam át.

20,900 mg anyag adott: 47,210 mg CO₂-t és 9,990 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₀O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 61.85%, H = 5.15%.

Kísérletileg talált értékek: C = 61.57%, H = 5.31%.

A kávésavmethylester szintelen tűkben kristályosodik, melyek 145–146 C°-on olvadnak.

Glukokávésav.

3.6 g kávésavmethylestert, 7 g acetobromglukozét feloldottam 30 cm³ acetonban és hűtés közben 0.7 g nátriumhidroxidból meg 10 cm³ vízből készített nátronlúgot adtam hozzá. A reakcióelegyet ezután

¹ Ber. 46, 4029 (1913).

5 óra hosszat közönséges hőmérsékleten a sötétben állni hagytam. Ezután az acetont vákuumban közönséges hőmérsékleten leszívattam és a visszamaradó olajos terméket vízzel jól kimostam. Mivel a termék nem volt kristályosítható, ily állapotban szappanosítottam el.

A fentebbi termék 3.6 g-ját 200 cm³ vizes 6%-os báriumhidroxid-oldattal 15 óra hosszat közönséges hőmérsékleten erősen összeráztam. Ezután az oldatba széndioxidot vezettem és a báriumkarbonátot leszűrtem. Az oldatban visszamaradó báriumot híg kénsavval választottam le. A bárium-szulfátot egy Pukall-féle porcellánszűrőn az oldattól elkülönítettem és az oldatot vákuumban 35 C⁰ hőmérsékleten kis térfogatra sűrítettem be. A vákuumexsikkátorba helyezett oldatból nemsokára fehér kristályok (1 g) váltak ki, melyeket vízből még egyszer átkristályosítottam.

4,072 mg anyag adott: 7,840 mg CO₂-t és 1,963 mg H₂O-t.

A C₁₅H₁₈O₉ képlet alapján a számított értékek: C = 52.63%, H = 5.26%.

Kísérletileg talált értékek: C = 52.54%, H = 5.35%.

A glukokávésav szintelen tüket képez, melyek 159—160 C⁰-on olvadnak. A glukozid könnyen oldódik alkoholban és meleg vízben, hideg vízben ellenben nehezen.

Az optikai analízishez a glukozid alkoholos oldatát használtam. A lemért anyag súlya = 0.1016 g. Az oldat súlya = 10.1352 g és sűrűségét 22 C⁰-on d²² = 0.8098-nak találtam. Nátriumfényben az oldat 1 deciméter hosszúságú csőben 22 C⁰-on α = -0.81⁰ forgatóképességet mutatott. Ennélfogva:

$$[\alpha]_D^{22} = -84.63^{\circ}$$

Ami a vegyület szerkezetét illeti, a glukóz maradéka valószínűleg paraállásban van a karboxilgyökhöz. Teljes bizonyossággal e kérdést akkép lehet majd eldönteni, hogy a glukozidsavat fölös diazometánnal kezeljük és ezután hidrolízisnek vetjük alá.

Die Synthese der Glucokaffesäure.

Die Kaffesäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie wurde z. B. im Überwallungsharz der Schwarzkiefer (*Pinus Laricio* Poir) und der Lärche aufgefunden. Aus dem Schierling (*Conium maculatum*) wurde sie von A. W. Hoffmann isoliert. Körner fand sie in der Rinde von *Cinchona cuprea*. Die bekannteste Darstellung der Kaffesäure ist die bei der alkalischen Spaltung der in den Kaffeebohnen vorkommenden Chlorogensäure. Mehrere Forscher haben die Vermutung ausgesprochen, dass die Kaffesäure in Form eines Glucosides in verschiedenen Pflanzen vorkommt. So haben zuletzt P. Bourdet und A. Tourton gezeigt, dass in der *Digitalis purpurea* nicht wie bisher irrthümlich angenommen Tanin vorkommt, sondern Kaffesäure, und zwar vermutlich als Glucosid. Die Isolierung des Kaffesäureglucosides ist bisher nicht geglückt. Da ich seit der Darstellung der ersten von einer aromatischen Oxycarbonsäure sich ableitenden Glucosidsäure, der Glucosyringinsäure, zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse synthetisch dargestellt habe, so wandte ich mich auch der Synthese der Glucokaffesäure. Die benutzte Methode ist dieselbe, die ich zuerst bei der Synthese der Glucosyringinsäure ausgearbeitet habe. Zu diesem Zwecke kondensiert man den Ester der Oxycarbonsäure mit Tetraacetylglucose; bei der Verseifung des Kondensationsproduktes mit verdünnter Barytlauge werden nicht nur die Acetylgruppen abgespalten, sondern unter gleichzeitiger Verseifung der Carboxylgruppe entsteht die freie Glucosidsäure. Als Ausgangsmaterial benötigte ich den noch nicht beschrie-

benen Methylester der Kaffesäure. *Posner* versuchte schon diesen Ester mittelst Methylalkohol und Schwefelsäure darzustellen, erhielt jedoch dabei nicht den gesuchten Methylester, sondern eine vom Ausgangsmaterial verschiedene neue sodalösliche Substanz. Die Darstellung des Methylesters der Kaffesäure gelang mir vor kurzem auf folgendem Umwege. Ich ging von der bekannten Dicarbo-methoxykaffesäure mit Chlorkohlensäuremethylester darstellbar ist. Diese Verbindung wurde in aetherisch-methylalkoholischer Lösung mittels Diazomethan methyliert und aus dem Methylester durch vorsichtige Abspaltung der Carbo-methoxygruppen mit kalter Natronlauge im Wasserstoffstrom der Kaffesäure-methylester gewonnen. Diesen Ester kondensierte ich mit Tetraacetylbromglucose in alkalisch acetonischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zum Tetraacetylglucokaffesäuremethylester; aus diesem stellte ich mittelst verdünnter Barytlauge die Glucokaffesäure her. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 142, 149 [1935].)

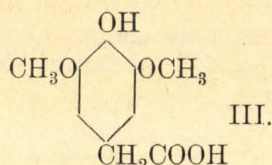
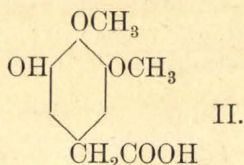
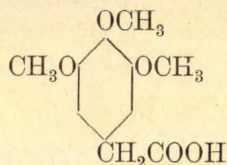
F. Mauthner.

A homosyringasav szintézise.¹

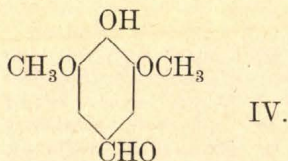
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1935. XI. 20.

A gallussav homologjait több ízben különítették el különböző növényi anyagok szétbontásakor. Így *Semmler*² az elemiolajból elkülönített elemicinnek oxidációjakor ózonnal a trimethylhomogallussavat (I.) nyerte.



E vegyület szintézisét³ már régebben eszközöltem trimethylgallusaldehidből⁴ kiindulva. *De Laire* és *Tiemann*⁵ az ibolyagyökér glükosidjának, az iridinnek szétbontásakor az iridinsavat (II.) nyerték, amely vegyület vizsgálataik alapján a homogallussav dimethyléterje. Egy-néhány éve, hogy közzétettem⁶ az iridinsav szintézisét az iridin-aldehydből. Ismeretlen eddig a syringasavnak megfelelő homolog, a homosyringasav. E vegyület szintéziséhez szükséges kiindulási anyag a syringaaldehyd (IV.)



¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Ber. 41, 1919 (1908).

³ Magyar Kémiai Folyóirat 17. évf. 1 (1911); Ber. 41, 3662 (1908).

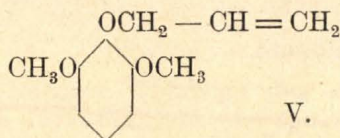
⁴ Magyar Kémiai Folyóirat 15. évf. 1 (1909); Ber. 41, 920 (1908).

⁵ Ber. 26, 2018 (1893).

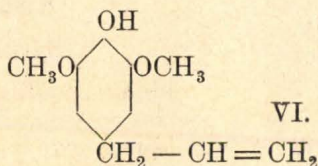
⁶ Math. és Term. Ért. 43. köt. 374 (1926); Ann. der Chem. 449, 102 (1926).

előállítását előző vizsgálataimnál¹ a dimethylpyrogallolból eszközöltem mesoxálsavval való kondenzáció útján. A savkloridoknak a *Rosenmund*-féle² katalízises redukció útján aldehidekké való átalakítását az utolsó években gyakran alkalmaztam a fenoléterkarbonsavkloridoknál³ és ez esetben is a carbomethoxysyringasavkloridnál kényelmesebb kiindulási anyagnak bizonyult. A carbomethoxysyringasavklorid redukciójánál előálló carbomethoxysyringaaldehyd alkáli hatására syringaaldehiddé alakul. A homosyringasav szintézise céljából az aldehiddől ciánhidrogénsav hatására a ciánhidrint állítottam elő, de ebből nem sikerült a megfelelő mandulasavat előállítanom, mert a ciánhidrin nagyon gyorsan elbomlott.

Ezen sikertelen kísérlet után egy más úton sikerült a homosyringasav szintézisét eszközölnöm. Ez esetben a dimethylallylpyrogallolból (V) indultam ki. Ez a vegyület már ismeretes az irodalomban, több évvel ezelőtt állítottam elő⁴ allylbromid segítségével dimethylpyrogallolból.

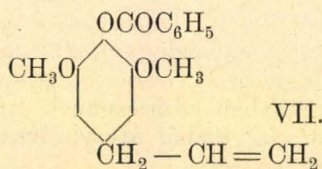


V.

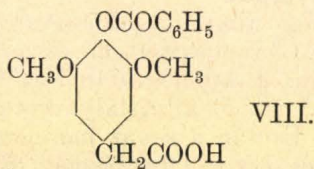


VI.

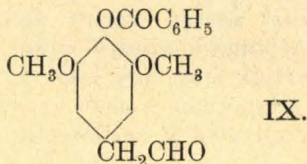
Ezen vegyület légritkított térben bomlás nélkül desztillál, de ha légköri nyomás alatt desztilláljuk, úgy molekulán belüli atomáthelyezkedés közben oxidimethoxiallylbenzollá (VI.) alakul. Hogy az átalakulásnál az allylgyök a paraállásba lépett a hidroxilcsoporthoz, ezt a következő kísérlettel sikerült igazolnom. A vegyületet dimethylszulfáttal methyleztem és a képződő trimethylszármazékok oxidációnak vettem alá és ezen az úton, mint egyedüli oxidációs terméket, jó termeléssel trimethylgallussavat nyertem. A terméket benzoylszármazékká (VII.) alakítottam át, majd ózon hatásának tettem ki és így két terméket nyertem: a benzoylhomosyringasavat (VIII.) és a benzoylhomosyringaaldehydet (IX.).



VII.



VIII.



IX.

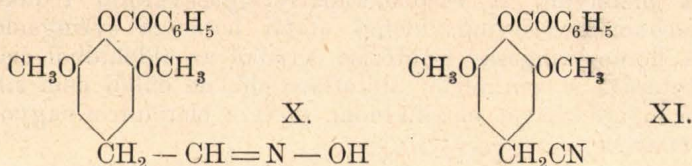
¹ Math. és Term. Ért. 31. köt. 374 (1913); Ann. der Chem. 395, 273 (1912).

² Ber. 51, 585 (1918).

³ Math. és Term. Ért. 44. köt. 215 (1927); Journ. für prakt. Chem. 100, 176 (1920); 116, 314 (1927); 119, 306 (1928).

⁴ Math. és Term. Ért. 35, 655 (1918); Ann. der Chem. 414, 250 (1919).

A benzoylhomosyringasavból a benzoylgyököt lúggal leválasztottam és így előállott a homosyringasav. A benzoylhomosyringaldehydnek homosyringasavvá való átalakítására az aldehidet hidroxilaminnal oximjévé (X.) alakítottam át. Az oximet ecetsavanhidriddel hevítve, az a megfelelő ciániddá (XI.) alakul.



A ciánid elszappanosításánál a benzoylhomosyringasav képződött, amely vegyületből lúggal a benzoylgyök leválasztható, miáltal szintén homosyringasav képződik.

Kísérleti rész.

Syringaaldehyd.

A fentebbi aldehid előállítására már régebben ismertettem egy eljárást,¹ mely szerint a dimethylpyrogallolt mesoxálsavval kondenzáltam és az oldalláncot oxidáció útján aldehidgyökké alakítottam át. Kényelmesebben lehet ez aldehidet a syringasavklorid katalizises redukciója útján előállítani, mely reakciót már *Spaeth*² is alkalmazta a carboethoxysyringasavkloridnál. Az aldehid előállításához kiindulási anyag gyanánt szükséges syringasavat előzőleg *Graebe* és *Martz*³ eljárása szerint állítottam elő brómhidrogénsavnak trimethylgallussavra való behatása útján. Egyszerűbb az *Alimanchaidi* és *Meldrum*⁴ által megadott, *Robinson* és *Bradley*⁵ által javított eljárás, mely szerint trimethylgallussavat tömény kénsavval hevítünk. A reakció nyerstermékben mindkét eljárás szerint jó hozadékot ad, a termelés tiszta syringasavban azonban mindkét eljárásnál rossz, mert a nyers-terméket többször kell átkristályosítani, míg éles olvadáspontú syringasavat nyerünk.

23 g trimethylgallussavat 92 cm³ tömény kénsavval 6 óra hosszat 50 C^o-ra hevítettem és azután a reakcióelegyet 200 cm³ vízbe öntöttem. A kihülés után leszűrt syringasavat vízzel jól kimostam és 350 cm³ vízből átkristályosítottam, miközben csontszénnel színtelenítettem. Ezután a savat háromszor 250 cm³ vízből átkristályosítottam. Termelés 7.5 g. Olvadáspont 202^o.

A savat *Lepsius*⁶ adatai szerint alakítottam át carbomethoxi-vegyületté. Ha a carbomethoxilezés után a folyadékot lehűtjük és hűtés közben savanyítjuk meg, úgy *Lepsius* megfigyelésével ellentétben a sav nem olajszerű állapotban, hanem kristályosan válik ki. A reakciónál 10 g syringasavból 10.3 g carbomethoxisyringasavat nyertem.

¹ Loc. cit.

² Mon. 41, 271 (1920).

³ Ann. der Chemie 340, 219 (1905).

⁴ Journ. Chem. Soc. 117, 967 (1920).

⁵ Journ. Chem. Soc. 125, 64 (1928).

⁶ Ann. der Chemie 406, 11 (1914).

20·6 g carbomethoxisyringasavból 20·6 g foszforpentakloridból és 40 cm³ kloroformból, az illó termékeknek vákuumban, 40 C°-on való leszívataása után visszamaradt nyerstermékét 700 cm³ meleg ligroinból kristályosítottam át. Termelés 19·4 g.

A katalízises redukciót a következőképen végeztem: 5 g carbomethoxisyringasavkloridet 15 cm³ toluolban oldottam, 2 g palládiumbárium katalizátort adtam hozzá és redukációs-csőben 6 óra hosszat száraz hidrogénáramot vezettem keresztül, a folyadék hőmérsékletét olajfürdő segélyével 110 C°-on tartva. Ezután a katalizátort leszűrtem és meleg benzollal jól kimostam. Több kísérletből egyesített oldatokat ezután vákuumban 40 C°-on bepárologtattam. A maradékot ezután éterben oldottam. Így 19·4 g kloridból 0·4 g oldhatatlan anyag maradt vissza. Az éteres oldatot háromszor 100—100 cm³ 40%-os nátriumbiszulfítoldattal összeráztam, miközben a biszulfítvegyület részben kiváltott. Az egyesített biszulfítoldatokat ezután tömény sósavval megsavanyítottam, az aldehid kiváltott carbomethoxivegyületét leszűrtem és vízzel kimostam. Termelés 9·7 g. A vegyületet további tisztítás céljából híg alkoholból kristályosítottam át.

4·350 mg anyag adott: 8·750 mg CO₂-t és 2·110 mg H₂O-t. A C₁₁H₁₂O₆ képlet alapján a számított értékek: C=55·0%, H=5·00%.

Kísérletileg talált értékek: C=54·85%, H=5·35%.

A carbomethoxisyringaaldehyd szintelen tűkben válik ki, melyek 98—99 C°-on olvadnak.

A carbomethoxivegyület elszappanosítására a nyerstermékét használtam. 9·7 g carbomethoxisyringaaldehydet 180 cm³ normál nátronlúggal rövid ideig melegítettem, míg legnagyobb része feloldódott. A meleg oldatot szűrve, 1·1 g oldhatatlan termék maradt vissza. Az oldatot tömény sósavval megsavanyítottam, kis mennyiségű gyantaszerű anyagról leszűrtem és a kihült oldatot háromszor éterrel kioldottam. Az éteres kivonatokat nátriumszulfáttal szárítottam és az oldószert ledesztilláltam. További tisztítás céljából a terméket ligroinból kristályosítottam át. Olv. p. 113 C°. Termelés 5·5 g.

A ciánhidrin előállítására 4·5 g finoman porított syringaaldehydet 3 g ciánkálium 10 cm³ vizes oldatába öntöttem, majd erős keverés és jéggel való hűtés közben 3 óra alatt apró részletekben 5 cm³ tömény sósavat csepegtettem hozzá és még 1 óra hosszat keverttem. A reakció befejezte után a ciánhidrint éterrel kioldottam és az oldatot nátriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó ciánhidrinból nem sikerült a megfelelő mandulasavat előállítani.

Benzoylhomosyringasav.

A fenti vegyület előállításához szükséges allyldimethylpyrogallolt előző adataim¹ szerint állítottam elő. Az oxidimethoxiallylbenzollal való átalakítását pedig javított² eljárásom szerint végeztem.

A terméket következőképen alakítottam át benzoylszármazékká: 5 g oxidimethoxiallylbenzol 200 cm³ 2½%-os nátronlúggal és 12 cm³ benzoylkloriddal külső hűtés közben a két vegyületnek váltakozó

¹ Loc. cit.

² Journ. für prakt. Chemie 102, 36 (1921).

lassú adagolása közben 15 percig erősen összeráztam. Ezután még 30 cm^3 10%-os nátronlúgot adtam hozzá és még 5 percig ráztam. Néhány órai állás után a keverék megdermedt és agyagtányérra kenve másnapig száradt. További tisztítás céljából kevés meleg alkoholból átkristályosítottam. Olv. p. $76-77^\circ\text{C}$. Termelés 6.1 g.

A benzoylszármazék ozonizálását a következőképpen végeztem: 5 g benzoylszármazékot feloldottam 30 cm^3 vízmentes ecetsavas aethylesterben és 4 óra hosszat 2% ózont tartalmazó oxigénáramot vezettem rajta keresztül. Az ózonáram sebessége 0.116 liter volt percenként. A reakcióedényt az egész kísérlet alatt hűtőkeverék segítségével -15°C -ra hűtöttem. A reakció befejezte után a reakciós elegyet negyedóra hosszat vízgőzzel desztilláltam, majd a desztillálólombik tartalmát lehűtve, éterrel háromszor kioldottam. Az éteres oldatot 20%-os nátriumkarbonátoldattal háromszor átráztam és a kivonatokat sósavval megsavanyítottam. A kivált benzoylsyringasavat éterrel kioldottam és nátriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket kevés benzolból kristályosítottam át. Termelés 0.5 g.

4.255 mg anyag adott: 10.055 mg CO_2 -t és $2.015\text{ mg H}_2\text{O}$ -t.

A $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 64.55\%$, $\text{H} = 5.0\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 64.44\%$, $\text{H} = 5.26\%$.

A termék $149-150^\circ\text{C}$ -on olvadó szintelen tűkben kristályosodik. A szódaoldattal kivont éteres oldatot háromszor, 100 cm^3 40%-os biszulfítoldattal összeráztam és mindannyiszor egy ideig állni hagytam. A kivált biszulfítvegyületet leszűrtem és agyagtányéron szárítottam. Termelés 3.1 g. Az oxim előállítására 7.4 g biszulfítvegyületet 1.9 g hidroxilaminklorhidrát tömény vizes oldatába kevertem és lassan 6 g vízmentes nátriumkarbonátot adtam hozzá. A reakcióelegyet éjjelen át állni hagytam, azután szűrtem és vákuumexsiccátorban kénsav felett szárítottam meg. Termelés 6 g. A vegyületet ecetsavas aethyl-ester és ligroin keverékéből kristályosítottam át. Szintelen tűkben válik ki, amelyek $118-119^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

0.1891 g anyag adott: 7.0 cm^3 nitrogént (30°C , 769 mm).

A $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ képlet alapján számított érték: 4.44% .

Kísérletileg talált érték: $\text{N} = 4.29\%$.

6 g oximot 30 cm^3 ecetsavanhidriddel visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban 2 óra hosszat hevítettem. A képződött terméket, mely sok vízbe öntve, rövid idő alatt megdermedt, szűrés és vízzel való kimosás után agyagtányéron szárítottam. Termelés 4.5 g. További tisztítás céljából csontszénnel szintelenítettem és ligroinból kristályosítottam át. A ciánid szintelen tűkben kristályosodik, amelyek $127-128^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

0.1680 g anyag adott: 7.05 cm^3 nitrogént (18°C , 761 mm).

A $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ képlet alapján számított érték: $\text{N} = 4.71\%$.

Kísérletileg talált érték: $\text{N} = 4.80\%$.

A ciánid elszappanosítását a következőképpen végeztem: 4 g ciánidot 20 cm^3 alkoholban oldottam, 6 g káliumhidroxidot (7 cm^3 vízben oldva) csepegtettem hozzá és az oldatot visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban 10 óra hosszat vízfürdőn hevítettem. Az oldatot

ezután vízzel elegyítettem, megsavanyítottam és éterrel többször kioldottam. Az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítottam, az étert ledesztilláltam és a terméket csontszénnel való szintelenítés után ligroinból mégegyszer átkristályosítottam.

A $C_{10}H_{12}O_5$ képlet alapján számított értékek: $C = 56.60\%$, $H = 5.66\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 56.77\%$, $H = 5.88\%$.

A vegyületet összes tulajdonságaiban azonosnak találtam az alább ismertetett homosyringasavval. Olv. p. $130-131^\circ C$.

Homosyringasav.

A benzoylhomosyringasav elszappanosítását a következőképen végeztem: 1 g benzoylszármazékot 50 cm^3 10% -os nátronlúggal félóra hosszat hevítettem visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban. Ezután az oldatot lehűtöttem és hűtés közben 20% -os sósavval megsavanyítottam. Az oldatot másnapig állni hagytam, miközben 0.1 g anyag kivált, melyet leszűrtem. A szűrt oldatot éterrel háromszor kivontam és az éteres oldatot nátriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket (0.3 g) sok ligroinból kristályosítottam át. További tisztítás céljából meleg ligroinos oldatból csontszénnel való szintelenítés után, a vegyületet mégegyszer átkristályosítottam.

4.770 mg anyag adott: 9.900 mg CO_2 -t és $2.530\text{ mg H}_2\text{O}$ -t.

A $C_{10}H_{12}O_5$ képlet alapján számított értékek: $C = 56.60\%$, $H = 5.66\%$.

Kísérletileg talált értékek: $C = 56.61\%$, $H = 5.89\%$.

A homosyringasav szintelen tűkben kristályosodik, amelyek $130-131^\circ C$ -on olvadnak. A vegyület könnyen oldódik meleg benzolban, ellenben oldhatatlan petroleuméterben. Meleg ligroinban a sav nehezen oldódik. Vasklorid a sav vizes oldatát vörösszínűre festi. Tömény kénsavban a vegyület szintelenül oldódik.

Die Synthese der Homosyringasäure.

Homologe der Gallussäure sind mehrfach beim Abbau von Pflanzenstoffen erhalten worden. So hat *Semmler* bei der Oxidation des aus dem Elemiöl isolierten Elemicins nach der Ozonmethode die Trimethylhomogallussäure erhalten. Vor längerer Zeit führte ich die Synthese dieser Verbindung aus dem Trimethylgallusaldehyd durch. *G. de Laire* und *F. Tiemann* haben bei der Spaltung des Iridins, des Glukosids der Veilchenwurzel, die Iridinsäure erhalten, die sie als Dimethyläther der Homogallussäure erkannten. Späterhin synthetisierte ich die Iridinsäure von dem Iridinaldehyd ausgehend. Unbekannt ist bisher das der Syringasäure entsprechende Homologe, die Homosyringasäure. Den als Ausgangsmaterial dienenden Syringaaldehyd stellte ich bei früheren Versuchen aus dem Dimethylpyrogallol her, indem ich dieses mit Mesoxalsäure kondensierte. Die Übertragung der Rosenmund'schen katalytischen Reduktion der Säurechloride zu den entsprechenden Aldehyden auf die Phenoläthercarbonsäurechloride ermöglichte in den letzten Jahren, auch das Chlorid der Carbomethoxysyringasäure als ein günstiges Ausgangsmaterial zu verwenden. Der bei der Reduktion dieses Säurechlorids entstehende Carbomethoxysyringaaldehyd geht durch Alkali in den Syringaaldehyd über. Aus dem Syringaaldehyd wurde durch Kondensation mit Cyanwasserstoff das Cyanhydrin dargestellt, dieses liess sich jedoch nicht in die entsprechende Mandelsäure umwandeln. Die Synthese der Homosyringasäure führte ich schliesslich mittels des früher von mir durch Kondensation von Allylbromid mit Dimethylpyrogallol dargestellte Allyldimethylpyrogallol durch. Diese Verbindung lagert sich beim Erhitzen in 4 Oxy-3,5-dimethoxyallylbenzol um. Das Oxy-

dimethoxyallylbenzol wurde in das Benzoylderivat übergeführt. Dieses der Ozonisation unterworfen lieferte zwei Produkte: die Benzoylhomosyringasäure, und den Benzoylhomosyringaaldehyd. Durch Verseifung der Benzoylhomosyringasäure wurde die gesuchte Homosyringasäure erhalten. Zur Umwandlung des Benzoylhomosyringaaldehyds in Homosyringasäure wurde dieselbe zunächst ins Oxim übergeführt; dieses lieferte beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Benzoylhomosyringasäurenitril, hieraus erhält man durch alkoholisches Kali unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe ebenfalls Homosyringasäure. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 142, 26 [1935].)

F. Mauthner.

Talajvíz összetételének változása és az abból levonható következtetések.

Gedeon Tihamér-tól.

Érk. 1935. XII. 27.

A talajvíz,¹ melynek körforgalmában játszódik le a tulajdonképeni élet, kevés figyelemre méltatott tényező. Geokémiai nézőpontból érdekes a víz útját követni a forrástól a felhasználás helyéig. Geológiai adottságra lehet következtetni egymáshoz közeli előfordulású talajvíz igen nagy összetételi különbségéből. Sokszor gyakorlati fontosságú megállapításokat lehet levonni egy sorozat talajvízelemzésből stb.

Lássuk például az első esetet.

Diósjenő község Ny.-i szélén, a börsönyi andezithegység peremén fakadó források táplálják a községen átfolyó Lokos patakat. A forrás vize igen lágy, nitrogén vegyületektől mentes. A községben a patak vize már kemény. Alsófolyásában is közel azonos értékű a

1. elemzési jegyzék.

| Diósjenő község | Mintavétel | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát-keménység | Maradvány keménység | SO ₄ ⁻ g/l | Cl ⁻ g/l | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|--|---------------|----------|------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Erdészlak forrása . | 1934. IX. 2. | 3'50 | 16'00 | 9'80 | 6'20 | 0'030 | 0'012 | 0 | 0 |
| Lokos patak vize a községben . . | 1934. II. 25. | 7'26 | 27'25 | 20'33 | 6'92 | 0'065 | 0'246 | ny | ny |
| Patakvíz a község alatt kb. 2'5 Km-re | II. 25. | 7'30 | 27'00 | 20'40 | 6'62 | 0'060 | 0'229 | 0 | ny? |
| Salamon S. kútja a pataktól 4 m-re, közb. trágyadomb | II. 25. | 11'35 | 42'25 | 31'78 | 10'47 | 0'120 | 1'095 | ny !! | 0 |
| Gyermeküdülő alsó kútja a pataktól kb. 120 m-re, D-re | II. 18. | 8'90 | 44'25 | 24'92 | 19'33 | 0'120 | 0'089 | ny | 0 |
| Gyermeküdülő felső kútja az alsó kút-tól 49 m-re, D-re . | II. 18. | 8'22 | 31'12 | 23'02 | 8'10 | 0'050 | 0'015 | 0 | 0 |

¹ Horusitzky Henrik szerint a geológiai rétegsorozatban a térszín alatt levő első vízzáró rétegig található vizet nevezzük talajvíznek.

keménysege. A patakvízből táplálkozó kutak vize már sokkal keményebb. Ennek sok esetben az az oka, hogy szennyvíz szívárog a kútvízbe (jele ennek a nitrogénvegyületek jelenléte), melynek organikus részei oxidálódva szabad széndioxidot termelnek, így nagyobb mennyiségű mészmagnéziát oldhatnak fel a kőzet anyagából. Végigkísérve az elemzési adatokat, a karbonátkeménység növekedése is igazolja ezt a tényt (1. elemzési jegyzékben Salamon S. és a Gyermek-üdülő alsó kútjának vize).

A Gyermek-üdülő alsó kútja igen kemény vizet tárol és amellet szennyezett is. A geológiai körülményekből adódott, hogy az üdültelep emésztőgödreből szívárog szennyvíz a kútba. A felső kút vize, habár elég kemény, mégis szennyezésmentes. Amikor egy nagykapacitású egészséges ivóvízű kút mélyítése szükségessé vált, az elemzések alapján létesítésének helye csak a felső kút közelében volt véleményezhető. Az új kutat 12 m-re a felső kúttól D.-re mélyítették. Vize többször is meg volt vizsgálva. (Eredményei a 2. elemzési jegyzékben vannak összefoglalva.)

2. elemzési jegyzék.

| <i>Gyermek-üdülő új kútjának vize:</i> | Mintavétel | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát- keménység | Maradvány keménység | SO ₄ g/l | Cl ⁻ g/l |
|--|-------------------|----------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| Mélyítéskor a 12 m-ből . | 1934. V. 15. | 8.12 | 31.60 | 22.73 | 8.87 | 0.060 | 0.018 |
| Kifalazás után | VI. 24. | 4.45 | 50.00 | 12.46 | 37.54 | 0.583 | 0.021 |
| 67 napi üzem után (kb. 800 m ³ víz kiemelése után) . | IX. 2. | 8.00 | 33.75 | 22.40 | 11.35 | 0.121 | 0.016 |
| 11 hónap után (kb. 1160 m ³ víz kiemelése után) . . | 1955. VII. 28. | 7.80 | 30.00 | 21.84 | 8.16 | 0.060 | 0.017 |

A vízminták nitrogénvegyületek reakcióit egyetlen esetben sem adták.

Az új kút mélysége 14.10 m. Mélyítéskor kapott vize majdnem azonos volt a felső kút vizével, amint az várható is volt. A kifalazást váci vöröstéglával végezték. A téglából kioldódott Ca—Mg szulfát következtében szökött a víz keménysége 50^o-ra. A víz karbonátkeménysége alig nagyobb, mint a kifalazás előtti érték fele, szulfát-tartalma pedig majdnem tizszerese. A téglaszulfát-tartalma a nyers agyag kiégetése közben oxidálódott pirit kéntartalmából származik.

Az új kút 30 m³ vizet tárol, ebből naponta 12 m³-t használnak föl. Két hónapi üzem után (800 m³ víz) állt majdnem vissza a víz eredeti keménysége. Tíz havi üzemszünet és újabb egy havi használat után a víz értékei a kezdeti értékek alá csökkentek. Nagy igénybevételű kutaknál előfordul, hogy a vízvezető rétegben járatok alakulnak ki, melyek mentén a réteg sói kilúgozódnak. A jelen esetben a vízvezető réteg meszes homok, melynek CaCO₃ tartalma 1.27%. A víz számított CaCO₃ tartalma 0.05%, tehát csak mintegy huszonötödrésze

annak, ami a homokban van. A homokrétégben kialakult vízjárat lehetősége tehát fennáll, mert a keménység csökkent és az után-szívárgás ideje annyira megrövidült, hogy a kőzet dús CaCO_3 tartalékából a víz már nem tudja kioldani az előbbi (lemélyítéskor a 12 m-ből vett vízminta) keménységnek megfelelő Ca-Mg mennyiséget. Arra is gondolhatunk, hogy a vízjárat mentén a kőzet CaCO_3 tartalma már némileg megcsökkent a 97 napi használat közben.² (Ha a vízjáratot 1 m² keresztmetszetűnek vesszük és 150 m utat tétélezünk föl, a víz útjában levő kőzet 3800 kg CaCO_3 -ot tartalmaz, a kútból kiemelt 1200 m³ vízzel eltávozott 600 kg CaCO_3 . Nemi valószínűséggel arra is lehetne következtetni, hogy kb. 8—10 év alatt évi két hónapi üzemmel és 800—1000 m³ vízfogyasztással számolva, a kútvíz keménysége le fog csökkenni a patakvíz keménységi értékére, 27⁰-ra.)

Diósjenői Gyermeküdülő alsó kútjának vizében is változás volt tapasztalható. Ugyanis az új kút üzembehelyezésekor a két régi kút merítését megszüntették (3. elemzési jegyzék).

3. elemzési jegyzék.

| | Mintavétel | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát-keménység | Maradvány keménység | SO_4^{--} g/l | Cl^- g/l | NO_2^- | NH_4^+ |
|---|---------------|----------|------------------|--------------------|---------------------|------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Gyermeküdülői alsó kút vizének változása 6½ hó alatt: | 1934. II. 18. | 8·90 | 44·25 | 24·92 | 19·33 | 0·120 | 0·089 | ny | 0 |
| | IX. 2. | 8·85 | 47·00 | 24·88 | 22·22 | 0·140 | 0·118 | ny | 0 |

Az alsó kút vize 6 és ½ hó alatt töményedett, helyesebben szennyvíztartalma növekedett, amit a szulfát-, klorid-, maradványkeménység növekedése igazol (u. i. az új kút kifalazásakor csak az SO_4 gyarapodott, a Cl alig változott, tehát ott szennyvízhozzáfolysról nem lehetett szó).

Ha a diósjenői vizek elemzését végignézzük és eltekintünk a szennyezett vizektől, azt látjuk, hogy szulfáttartalmuk kb. azonos értéken van. Ugyanez áll a kloridra is, azzal a különbséggel, hogy a víz szennyeződöttségét sokkal jobban jelzi. Az igaz, hogy még nem fertőzött talajrétegen átszívárogva, nagyobb mértékben adszorbeálódik is, mint a szulfát. A pataktól 150—160 m-re szivárgott kútvízben már majdnem az eredeti forrásvíz kloridtartalmát nyerjük (Gyermeküdülő felső kút, új kút vize).

Hogy aránylag nem nagy távolságon mily lényeges eltérés van a talajvíz összetételében, arra jó példa a törökszentmiklósi sétakert és a városi kertészet kútvízeinek elemzése (4. elemzési jegyzék).

Az alig pár száz méterre levő két kút vize között háromszoros keménység- és klorid-, valamint tízszeres szulfátkülönbség van. A sétakert vize valóságos keserűvíz. Az elemzésből arra lehetett következ-

² Gedeon T., Hidrológiai Közöny 1935. évf.

tetni, hogy két különálló vízgyűjtő területtel állunk szemben. Ezt valószínűsítette az is, hogy a két kút víznivójában 4 m-es különbség volt. Később aztán igazolást nyert, hogy a sétakert alatt régi eliszaposodott Tisza-morotva van. Ennek medencéjében töményedik a keserűvíz, minden valószínűségek szerint a budai keserűvizek képződésével azonos módon.³

4. elemzési jegyzék.

| <i>Törökszentmiklós</i> | Mintavétel | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát-keménység | Maradvány keménység | SO ₄ ⁻⁻ g/l | Cl ⁻ g/l | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|---------------------------------|-----------------|----------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Városi sétakeft kútja | 1933. X. 15. | 18·96 | 133·70 | 53·08 | 70·62 | 1·348 | 0·616 | ny | 0 |
| Virágkertészet üvegházi kútja . | X. 15. | 10·38 | 36·37 | 29·06 | 7·31 | 0·120 | 0·193 | 0 | ny |

Az új kutak vizének ihatatlanná válását láttuk a diósjenői új kút kifalazásával kapcsolatban. Egy hasonló érdekes eset adódott Óbudán is (III. Remetehegy, Perényi-út 16,344. hrsz. Brezsér Vilmos kertjében). Itt kiscelli agyagban 7 m mélyen kaptak jó ivóvizet, mely betongyűrűvel való bélelés után ihatatlanná vált. A víz kevés kloridot és szulfátot tartalmazott, de keménysége rendkívül nagy volt (5. elemzési jegyzék).

5. elemzési jegyzék.

| <i>Budapest</i> | Mintavétel | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát-keménység | Maradvány keménység | SO ₄ ⁻⁻ g/l | Cl ⁻ g/l | NO ₂ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|-----------------------------------|-----------------|----------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| III. Perényi-út 16,344. hrsz. . . | 1933. IX. 1. | 25·50 | 81·60 | 71·40 | 10·20 | 0·186 | kevés | ny? | 0 |

A lúgossága pH = 11·3 volt, tehát szabad hidroxidot tartalmazott. A vízben vizsgálatkor 0·943 g Ca(OH)₂ volt oldva literenként. Ez a nagymennyiségű oltott mész a betongyűrűből került a vízbe, mely hibás elegyű — sok mészfölösleget tartalmazó — cementből készült. Később a víz részben a Ca(OH)₂-nak CaCO₃-tá alakulása, részben kimerítése következtében ismét ihatóvá vált.

A talajvíz részletes vizsgálata — elemzése — talán minden esetben útmutatásul szolgálhat a további kutatásban. Egy érdekes példa adódott Egerben, melyet dr. Scherf Emil oldott meg teljes sikerrel. Szakvéleményét és adatait szíves volt közlésre átengedni, amiért e helyen is hálás köszönetet mondok.

³ Vendl Aladár, Hidrológiai Közlöny IV—VI. kötet.

Eger város Csiki Sándor-, Széchenyi-, Deák Ferenc utcai, Orgonás-téri és Kacsaparti pincéit 1933-ban talajvíz öntötte el. A károsult tulajdonosok vízvezetéki csőrepedésre gondoltak. Dr. Scherf kimutatta, hogy a pincevizek sokkal keményebbek és szennyezettebbek, semhogy a vízvezetékéből származhatnának (6. elemzési jegyzék). Útmutatása alapján a legnagyobb keménységű vizeket tartalmazó pincék vonulatában meg is találták a hibát, egy régi szennyvízcsatorna törését, melyet kijavítva, a baj megszűnt.

6. elemzési jegyzék.

| Eger, 1933. (Dr. Scherf E. elemzése) | Száraz ma- radék g/l | Lúgosság | Összes keménység | Karbonát- keménység | Maradvány keménység | SO ₄ ⁻ g/l | Cl ⁻ g/l | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|---|-------------------------|----------|---------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Vízvezetéki víz | 0.344 | 6.44 | 20.1 | 18.0 | 2.1 | 0.100 | 0.008 | 0 | 0 |
| Györgyényi-utca 9. . . . | 0.500 | 5.70 | 19.3 | 15.1 | 4.2 | 0.158 | 0.038 | 0 | 0 |
| Kállay Zsolt utca 15. . . . | 0.984 | 5.90 | 21.0 | 16.6 | 4.4 | 0.446 | 0.107 | van | van |
| Csiki Sándor utca 10. . . . | 1.200 | 9.58 | 34.4 | 26.8 | 7.6 | 0.362 | 0.096 | ny? | ny! |
| Kacsapart 4. | 1.855 | 7.30 | 42.4 | 20.5 | 21.9 | 0.446 | 0.264 | ny | van |
| Orgonás-tér 8. | 1.840 | 6.52 | 47.2 | 18.3 | 28.9 | 0.381 | 0.263 | sok | van |
| Csiki Sándor utca 9. . . . | 1.864 | 5.62 | 53.5 | 14.7 | 38.8 | 0.739 | 0.242 | sok | ny |
| Orgonás-tér 10. | 2.260 | 6.44 | 54.0 | 18.0 | 36.0 | 0.677 | 0.324 | sok | ny? |
| Deák Ferenc utca 2. . . . | 2.076 | 5.50 | 54.5 | 15.7 | 38.8 | 0.780 | 0.316 | sok | van |
| Csiki Sándor utca 13. . . . | 2.240 | 4.53 | 55.4 | 12.7 | 42.7 | 0.892 | 0.262 | sok | van |
| Széchenyi-utca 15. . . . | 2.996 | 6.64 | 65.7 | 18.6 | 47.1 | 0.996 | 0.500 | sok | van |

Az elemzések növekedő összkeménység sorrendjében vannak rendezve.

Az elemzésekből szintén azt látni, hogy a szennyvíz szulfát- és kloridtartalma a talajon való átszivárgás közben csökken, adszorbeálódik. Talajvízzel való fölhígulásról alig lehet szó, mert akkor már csőrepedés előtt is el lettek volna öntve a pincék vízzel.

E néhány szerény példa kíván rámutatni a vegyvizsgálatok fontosságára és az eredmények felhasználására a kémia és geológia határán mozgó gyakorlati fontosságú feladatok megoldásánál.

A káliumklorid és nátriumklorid iónaktivitásairól.

Szabó Zoltán-tól.

Érk. 1936. I. 25.

Elméleti rész.

1. Ionaktivitás alatt értjük azt a mennyiséget, mellyel az ion izoterm reverzibilis átvitelénél a szabad energia változása arányos.

$$\Delta F = F - F_0 = RT \ln a/a_0$$

Az ionaktivitás a koncentráció mellett még a közegnek is függvénye. Ezt azért kell hangsúlyoznunk, mert egyes szerzők azon az

alapon, hogy csak egyforma ionokból álló oldatot sohasem tudunk előállítani, az iónaktivitást mint definiálhatatlan fizikai mennyiséget tekintették. Az iónok aktivitása tehát függ az oldószertől és függ az egyéb jelenlevő iónok koncentrációjától is.

Iónaktivitás alatt legegyszerűbb esetben az iónnak azt az aktivitását értjük, amelyet akkor mutat, amikor az oldatban az iónnak csak egyetlen vegyülete van feloldva. Természetesen beszélhetünk iónaktivitásról abban az esetben is, mikor ezenkívül még más iónok is vannak jelen. Ez a legtöbbször sóhatás által befolyásolt iónaktivitás.

Az iónaktivitás olyan módszerekkel határozható meg, amelyeknél a mérendő folyamatot csak az illető ión szabályozza. Ilyen első közelítésben pl. az átvittel bíró galvánláncok elektromotoros ereje, vagy a hidrogénion esetében a cukorinverzió sebessége, az indikátorok színváltozása. Azonban mindezen eljárásoknál az eredeti folyamathoz hozzájárul egy másodlagos hatás is, (diffúziós potenciál, sóhatás stb.) amelyet ma még nem tudunk pontosan számításba venni. Ezekre a nehézségekre egy előző dolgozatban¹ már rámutattam, ugyanott egy eljárást írtam le, amely tájékoztatást nyújt arra vonatkozólag, hogy az iónaktivitások meddig vehetők egyenlőknek a kísérleti hibák határán belül a zárt termodinamikai formulákkal meghatározható középaktivitásokkal. Ezen eljárás lényege röviden a következő:

Vizsgáljuk az iónaktivitási és a középaktivitási koefficiens értékének különbségét. Ebből a célból az átvittel bíró galvánelem elektromotoros erejét kifejezõ

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1 m_1}{f_2 m_2} + \varepsilon = E_t \quad 1.$$

egyenletből vonjuk le az

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_1 m_1}{\gamma_2 m_2} = E_{sz} \quad 2.$$

egyenletet. A különbség rendezve lesz:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{f_1 \gamma_2}{f_2 \gamma_1} + \varepsilon = E_t - E_{sz} \quad 3.$$

Legyen az egyik koncentráció állandó és az $E_t - E_{sz}$ különbséget ábrázoljuk, mint a koncentráció logaritmusának függvényét. Ekkor a nagy hígításoktól kezdve egy bizonyos töménységig egyenest kapunk. Miután, mint azt már előző dolgozataimban² néhány esetben kimutattam, a diffúziós potenciál a koncentráció logaritmusának lineáris függvénye, továbbá nagy hígításoknál érvényes

$$\frac{f_1}{\gamma_1} = \frac{f_2}{\gamma_2} \approx 1 \quad 4.$$

¹ Szabó Z.: Vizsgálatok a sósav ionjainak aktivitásáról. Mat. Term. tud. Értesítő. 53. 757. 1935.

² Szabó Z.: A diffúziós potenciálok koncentrációfüggése. I. Mat. Term. tud. Értesítő. 53. 743. 1935.

a 3. egyenlet ezen nagy hígításoknál magának a diffúziós potenciálnak az értékét adja meg.

Happedig magasabb koncentrációk felé haladva az $E_t - E_{sz} = F(\log m)$ függvény által meghatározott egyenes ugyanolyan hajlású, mint a nagy hígításoknál nyert rész, (ahol tehát a 4. egyenlet érvényes) akkor ez az egyenes továbbra is a diffúziós potenciál értékét adja és az iónaktivitási koefficiensek ebben a koncentrációtartományban a középaktivitási koefficiensekkel egyenlők. Ahol az iránytangens megváltozik, ott ma még tisztázatlanok a viszonyok. Nem tudjuk, hogy a 3. egyenlet bal oldalának mindkét vagy csak valamelyik tagja változik a lineáris összefüggéstől eltérően.

Idézett dolgozatomban a sósav iónaktivitását vizsgáltam meg ezen eljárással. Az $E_t - E_{sz} = F(\log m)$ függvényt 0.2 mol koncentrációig találtam egyenesnek, melynek egyenlete

$$\varepsilon = -36.79 \log \frac{m_1}{m_2} \dots \dots \dots 5.$$

3. Mielőtt ezen dolgozat tárgyát képező újabb vizsgálataim kiértékelésére rátérnék, foglalkoznom kell J. J. Hermansnak a fentebb leírt eljárásomra vonatkozó némely megjegyzésével.

Hermans egy, az interión erők figyelembevételével elméleti uton levezetett

$$\varphi = \text{konst} - \frac{l_1}{(z_1)} - \frac{l_2}{(z_2)} \frac{kT}{e} \left\{ \log c - \frac{l_1(z_1) - l_2(z_2)}{l_1/(z_1) - l_2/(z_2)} \frac{e^2 \kappa}{2DkT} + \right. \\ \left. + \frac{(z_1) + (z_2)}{l_1 + l_2} \frac{15 \cdot 3 \cdot 10^{-8}}{3\pi \eta} \kappa \right\} \dots \dots \dots 6.$$

egyenletből sósav esetére kiszámított (25°C)

$$\varphi = \text{konst} - 37.92 \{^{10} \log c - 0.383 \sqrt{c}\} \dots \dots 7.$$

határtörvényt vezet be. (Hol $l_1, l_2 \dots$ az ion mozgékonyaságok, $z_1, z_2 \dots$ ezek vegyértékei, k a Boltzmann-féle állandó, T az abs. hőmérséklet, e az elektron töltése, D a dielektromos állandó, κ a Debye—Hückel-elmélet jellemző faktora, η a belső súrlódási együttható, c a koncentráció.)

A zárójelben levő első tag a klasszikus Nernst-féle diffúziós potenciált képviseli, míg az interión erők befolyását első közelítésben a második tag tünteti fel.

Ezen egyenlet (7) nincs ellentétben az én tapasztalatilag talált 5. egyenletemmel, hanem gyakorlatilag azzal azonos. Ugyanis a Nernst-féle diffúziós potenciál magasabb, 37.92 mV iránytangensű egyenesét a kísérletileg hozzáférhető koncentrációtartományban a négyzetgyökös második tag lejjebb hajlítja. A második tag hatása nem nagyon nagy koncentrációknál ($m < 0.02$ mol) olyan, hogy a φ érték logaritmikus koncentráció-abszcisszáat alapul véve igen nagy közelítéssel egyenes.

Feltételezve, hogy az iónmozgékonyaságok és a belső súrlódási együttható a koncentrációval nem változnak nagyobb mértékben,

tehát a 7. egyenlet érvényességét 0.5 mol koncentrációig kiterjesztve, 0.01 molra vonatkoztatva a következő diffúziós potenciál értékeket kapjuk:

| | | Hermans | Szabó | Nernst |
|--------|-----|-----------|-----------|-----------|
| 0.50 | mol | 55.61 mV | 62.53 mV | 64.43 mV |
| 0.20 | " | 44.28 " | 47.86 " | 49.32 " |
| 0.10 | " | 34.79 " | 36.79 " | 37.92 " |
| 0.05 | " | 24.71 " | 25.72 " | 26.51 " |
| 0.02 | " | 10.81 " | 11.08 " | 11.41 " |
| 0.01 | " | — | — | — |
| 0.005 | " | — 10.99 " | — 11.08 " | — 11.41 " |
| 0.002 | " | — 25.71 " | — 25.72 " | — 26.51 " |
| 0.001 | " | — 36.93 " | — 36.79 " | — 37.92 " |
| 0.0005 | " | — 48.19 " | — 47.86 " | — 49.32 " |

Ezen értékek mint $\log m$ függvénye ábrázolva olyan görbét adnak, melynek a 0.0005 — 0.02 mol közötti része igen kis görbületű, csaknem egyenes, míg 0.02 mol felett a görbület nő.

A 0.02 mol alatti darab görbülete olyan csekély, hogy rajtuk *középvonalszerűleg* egy egyenest húzva, a pontok maximális eltérése 0.2 mV. Az egyenes hajlása 36.88 mV.

Figyelembevée azt, hogy *Hermans*³ egyenletét maga is határtörvénynek nevezi, amely nagyobb koncentrációknál nem igen lehet érvényes, másrésről azt, hogy az interión erők figyelembevételét jelentő sor a négyzetgyökös tagnál véget ér, az egyenletnek a tapasztalati képlettel való egyezése igenjónak mondható.

Az egyezés sokkal jobb, mint a *Nernst* illetve a *Henderson*-féle képlettel. Hogy kísérletileg csak egy egyszerű lineáris összefüggés volt található, nem pedig a Hermans-éhoz hasonló szerkezetű képlet, annak oka abban rejlik, hogy a kísérleti adatokból a kísérleti hibákat figyelembe véve (melyek nem haladták meg a 0.1 mV-t) a Hermans egyenlete által mutatott görbülésre nem lehetett biztosan következtetni. Másrésről még nem biztos, hogy a sor magasabbrendű tagjainak figyelembevétele (valószínűleg az ellenkező előjellel (+) belépő páratlan kitevőjű tagok) nem eredményezne-e az egyenestől még kisebb eltérést. A Hermans-féle görbe eltérése az egyenestől különben is 0.2 mV, ami már közel van a kísérleti hibahatárhoz.

Hermans a 0.00390 és 0.01190 koncentrációjú sósav között mért kísérleti diffúziós potenciál értékből pontosan visszakapja az egyenletét, addig az én egyenletem számára más iránytangens értéket talál. Ennek oka abban rejlik, hogy kalomelektroddal ilyen igen nagy hígításnál már nem olyan pontosak az észlelések, az egyes mérési adatok a középérték körül erősebben szóródnak.

Ezen az alapon tehát Hermans elméleti fejtegetései nem hogy ellentétben nem állanak az általam leírt kísérleti eljárással, hanem ellenkezőleg az ő egyenlete az én tapasztalatiilag nyert törvényszerűségemnek az elméleti megerősítése.*)

³ *J. J. Hermans*: Megjelenik a Zts. f. phys. Chemie A.-ban.

*) Ezek után e tárgyról Urmánczy A.-val e folyóiratban lefolyt vitát magam részéről is befejezettnek tekintem.

Bizonyítottunk tehát az idézett dolgozatomban 13. egyenletének, illetve jelen közleményem 4. egyenletének alkalmazhatóságát, így a 14. illetve a 3. egyenletek alapján számított diffúziós potenciálok realitását.

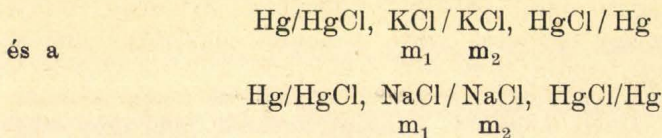
4. Érdekesnek látszott megvizsgálni, hogy a sósavnál alkalmazott eljárás mennyiben használható egyéb vegyületek esetében. Így választottam ki a káliumkloridot és a nátriumkloridot.

A káliumklorid az a vegyület, melynél a diffúziós potenciál a koncentrációval igen kis mértékben változik és amelynek ionaktivitásairól már *Mac Innes*⁴ feltételezte, hogy azok az ionok közel egyenlő tömege, nagysága és mozgékonyasága folytán szintén egyenlőknek vehetők.

A nátriumkloridnál az ionmozgékonyságok erősebben eltérnek és így nagyobb diffúziós potenciál értéket várhatunk.

Kísérleti rész.

5. Kísérleteim folyamán mértem a



tipusú láncok elektromotoros erejét 25° C-on.

A sósav esetében, mikor egyszerre mértem a kation és anion láncok elektromotoros erejét, az átvitel nélküli kombináció elektromotoros erejének mérésével a vonatkozási elektródok megbízhatósága mindig ellenőrizhető volt, ami különösen a nagy hígítású kalomelektrodnál sohasem nélkülözhető.

Miután ilyen ellenőrzésre ezen anionláncok esetében nem nyílt lehetőség, a káliumkloridnál úgy jártam el, hogy két koncentrációt tartottam állandónak. Az egyik 0.01, a másik 0.1 molos volt. Ezen elektródok közötti állandó elektromotoros erőből a vonatkozási elektródok megbízhatóságára következtethettem.

Nátriumklorid esetében a vonatkozási koncentrációt 0.1 mólnak választottam meg és csak ezen koncentráció felett mértem, miután kisebb koncentrációknál *Mac Innes* és *Brown*⁵ végeztek igen nagy pontosságú elektromotoros erő méréseket. 0.1 mol alatt az ő adataikból számítottam a diffúziós potenciált.

6. A kísérleteimnél az előző közleményemben leírt kalomelektrodot használtam és az eljárás is teljesen hasonló volt.

A nitrogénnel való keverés ideje 36—48 óra között változott. Töltés után az elektródok éppen úgy, mint a sósavnál, még néhány mV különbséget mutattak. Ez azonban itt lassabban (4—5 óra) tűnt el, mint a sósav esetében.

A felhasznált anyagok pro analysi Merck készítmények voltak. A káliumkloridot és nátriumkloridot néhány csepp sósavval megned-

⁴ *Mac Innes*: Journ. Amer. Chem. Soc. **41**. 1086. 1919.

⁵ *Mac Innes és A. S. Brown*: Journ. Amer. Chem. Soc. **57**. 1356. 1935.

vesítve platina csészében megömlesztettem. Csak a víztiszta olvadékot oldottam fel kétszer desztillált vízben. (g mol/1000 g víz.)

A kalomel kereskedésbeli, lecsapás útján készült, purissimum készítmény volt. A higanyt előbb anódikusan tisztítottam, majd vakuumban kétszer desztilláltam.

Az összeköttetés termosztát, mérőberendezés ugyanaz volt, mint a sósavas kísérleteimnél, úgy hogy ezek leírásától eltekinthetnek.

A berendezés összeállítása, illetve az elektródok megtöltése után azonnal létrehoztam az egyes elektródok közötti összeköttetést és észleltem az elektromotoros erőket. Az említett 4—5 órai ingadozás után az elektromotoros erők állandósultak és ekkor az észlelést legalább 12 órán át folytattam. A potenciál ingadozása ekkor maximumán 0.1 mV-ot tett ki, legtöbbször azonban ez alatt maradt.

A *Mac Innes* és *Brown* kísérleti eljárását illetően az eredeti közleményre utalok.

A mérések eredményei az I. táblázat 1. és 5. oszlopában vannak összefoglalva.

I. táblázat.

| KCl. | | | | | |
|----------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------|-----------------------|
| Koncentráció mol. | Középkt. koeff. | Középkti- vítás. log a_{\pm} | E_{sz} mV. | E_t mV. | $E_t - E_{sz}$ mV. |
| 0.005070 | 0.9289 | 0.6729—3 | — 16.80 | — 16.50 | 0.30 |
| 0.010025 | .9033 | .9568—3 | — | — | — |
| 0.02030 | .8670 | .2453—2 | 17.07 | 16.75 | — 0.32 |
| 0.05167 | .8171 | .6255—2 | 39.57 | 38.81 | — 0.76 |
| 0.1000 | .7660 | .8842—2 | 54.87 | 53.84 | — 1.03 |
| 0.2000 | .7210 | .1590—1 | 71.12 | 69.82 | — 1.30 |
| 0.4999 ₅ | .6561 | .5159—1 | 92.21 | 90.48 | — 1.73 |
| 1.0029 ₅ | .6126 | .7885—1 | 108.30 | 106.20 | — 2.10 |
| 2.0000 | .5880 | .0704 | 125.00 | 122.56 | — 2.44 |
| 4.1425 | .5788 | .3797 | 143.60 | 140.75 | — 2.85 |
| NaCl. | | | | | |
| 0.0050 | 0.9281 | 0.6665—3 | — 72.47 | — 56.45 | 16.02 |
| 0.0070 | .9169 | .8074—3 | — 64.16 | — 49.91 | 14.25 |
| 0.0100 | .9034 | .9559—3 | — 55.37 | — 43.03 | 12.34 |
| 0.0200 | .8727 | .2417—2 | — 38.46 | — 29.80 | 8.66 |
| 0.0300 | .8515 | .4073—2 | — 28.65 | — 22.18 | 6.47 |
| 0.0400 | .8354 | .5239—2 | — 21.77 | — 16.82 | 4.95 |
| 0.0500 | .8224 | .6141—2 | — 16.43 | — 12.69 | 3.74 |
| 0.0600 | .8115 | .6875—2 | — 12.09 | — 9.32 | 2.77 |
| 0.0800 | .7938 | .8028—2 | — 5.26 | — 4.05 | 1.21 |
| 0.1000 | .7796 | .8918—2 | — | — | — |
| 0.009822 | .9034 | .9481—3 | — 54.58 | — 42.35 | 12.23 |
| 0.09566 | .7762 | .8707—2 | — | — | — |
| 0.1780 | .7362 | .1174—1 | 14.59 | 11.30 | — 3.29 |
| 0.4806 | .6776 | .5127—1 | 37.97 | 29.40 | — 8.57 |
| 0.9656 | .6542 | .8005—1 | 55.00 | 42.47 | — 12.53 |

Kísérleti eredmények tárgyalása.

7. *KCl*. Az $E_t - E_{sz}$ értékek kiszámításához felhasznált közép-aktivitási koefficienssek a táblázat 2. oszlopában találhatók.

A kaliumklorid középaktivitási koefficiensére az irodalomban több adatot találunk. A legújabbak közül valók *Spencer*⁶ és *Robinson*⁷ mérései. *Spencer* fagyáspontcsökkenésből, a hígítási hő figyelembevéve számította ki a kaliumklorid aktivitási koefficiensseit, melyek ez időszert a legpontosabb értékeknek látszanak. Mérései csak 1.5 mol koncentrációig terjednek.

Robinson a gőznyomásmérés módszerével (izopiesztikus módszer) mérte a kaliumklorid aktivitását, 0.1 moltól 4.0 molig. Az ő értékei valamivel alacsonyabbak, mint a *Spencer*-éi, ami a módszer elvi részében gyökerező hibától is származhat.

Az E_{sz} értékek kiszámításához a *Spencer*-féle értékeket használtam fel. Nagyobb koncentrációknál a *Spencer*-féle értéket extrapoláltam az azonos lefutású *Robinson*-féle értékek mellett.

A kaliumkloridoldatok középaktivitásai a táblázat 3. oszlopában találhatók.

Az $E_t - E_{sz}$ értékek logaritmikus koncentrációabszcisszán ábrázolva 1.0 molig egyenest adnak. Ennek hajlása 1.04 mV. (± 0.02 mV középhibával.) A 2 molos érték 0.04 mV-tal, a 4 molos 0.12 mV-tal nagyobb, mint a lineárisan extrapolált érték. Különösen kis koncentrációknál esnek az egyes adatok nagy pontossággal az egyenesre. Egyoldalú szórás, mely görbületre mutatna, nem fedezhető fel. Így a nyert egyenes a diffúziós potenciál értékét adja meg.

$$\varepsilon = 1.04 \log \frac{m_1}{m_2}$$

A kaliumklorid ionjainak aktivitása még igen tömény oldatokban is egyenlőknek vehető. A 4 molos oldatban észlelt 0.12 mV eltérés, amennyiben ez teljes egészében az ionaktivitási koefficiensektől származik, ezek között maximálisan 0.5 % eltérést okozhat.

Ez az eredmény igazolja és kísérleti tényné változtatja *Mac Innes* azon önkényes feltevését, hogy a kaliumkloridnál az ionaktivitási koefficienssek egyenlők.

8. *NaCl*. Az $E_t - E_{sz}$ értékek kiszámításához a *Harned* és *Nims*,⁸ valamint az ezekkel kitűnően egyező *Robinson*⁷-féle aktivitási koefficienseket használtam fel. Azon koncentrációtartományban, melyben *Mac Innes* és *Brown* kísérleti adatai alapján számoltam, természetesen az általuk talált aktivitási koefficienseket vettem figyelembe.

Az $E_t - E_{sz}$ értékeket külön számítottam ki a *Mac Innes* és *Brown* és külön a saját kísérleti adataimhoz.

A *Mac Innes*-ék adataiból számított $E_t - E_{sz}$ értéket az egész 0.005—0.1 molos koncentrációtartományban a legnagyobb pontossággal lineáris függvényei a koncentráció logaritmusának. Az eltérés középhibája 0.01 mV. Egyoldali szórásnak, melyből görbületségre le-

⁶ *H. M. Spencer*: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 4490, 1932.

⁷ *R. A. Robinson*: Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 1161, 1935.

⁸ *H. S. Harned* és *L. F. Nims*: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 423, 1932.

hetne következtetni, nyoma sincs. Tehát az egyenes a diffúziós potenciált adja meg és ebben a koncentrációtartományban az ionaktivitási koefficiensek egyenlők. A diffúziós potenciál egyenlete:

$$\varepsilon = 12.31 \log \frac{m_1}{m_2}$$

A 0.1-től 1 molig terjedő tartományban, valamint az 0.01 molra vonatkozó adatokat is figyelembe véve, az $E_t - E_{sz}$ értékek egy

$$\varepsilon = 12.27 \log \frac{m_1}{m_2}$$

egyenlettel meghatározott egyenesre esnek 0.5 mol koncentrációig. Az egyenes értékek eltérése az egyenestől 0.02–0.05 mV úgy, hogy a két iránytangens közötti eltérés kísérleti hibának tulajdonítható. A nátriumklorid ionaktivitásai tehát 0.5 mol koncentrációig vehetők egyenlőknek.

Az 1 molos értéknél a lineáris extrapolációtól való eltérés az ionaktivitási koefficiensek között maximálisan 0.7% különbséget okozhat.

E helyen is hálás köszönetet mondok *dr. Náray-Szabó István* egyetemim m. tanár úrnak, aki munkám folyamán tanácsaival támogatta, valamint a Rockefeller-alapítványnak és a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottságnak a segédeszközökben való támogatásért.

Összefoglalás.

9. *J. J. Hermans* által az interión erőkhöz figyelembevételével levezetett diffúzióspotenciál-képlet a kísérletileg hozzáférhető tartományban ($0.0005 < m < 0.02$) sósav esetében ugyanazon értékeket szolgáltatja, mint a tapasztalatilag talált egyenlet. A *Hermans*-féle egyenletből számított értékeken 0.0005 és 0.02 mol között egyenes fektethető, amelytől néhány pont legfeljebb 0.2 mV-ra tér el és amelynek hajlása 36.88 mV, a kísérletileg talált 36.79 mV helyett. Tehát a *Hermans*-féle egyenlet a tapasztalatilag talált összefüggés elméleti igazolásának tekinthető.

Igy a sósavnál az ionaktivitások vizsgálatára alkalmazott eljárás felhasználható egyéb vegyületeknél is.

Káliumkloridnál a diffúziós potenciál 1 molos oldatig a koncentráció logaritmusának lineáris függvénye, az egyenlete

$$\varepsilon = 1.04 \log \frac{m_1}{m_2}$$

Káliumkloridnál az ionaktivitások még tömény oldatokban is egyenlőknek vehetők. 4 molos oldatnál van közöttük 0.5% különbség.

Nátriumkloridnál a diffúziós potenciál 0.5 molos oldatig a koncentráció logaritmusának lineáris függvénye, az egyenlete

$$\varepsilon = 12.31 \log \frac{m_1}{m_2}$$

Az iónaktivitási koeficiensek is ezen koncentrációig vehetők egyenlőknek.

Szeged. Elméleti fizikai intézet.

Über Ionenaktivitäten des KCl und NaCl.

Ein durch *J. J. Hermans* mit Berücksichtigung der interionischen Kräfte abgeleiteter Ausdruck für das Diffusionspotential liefert im experimentell zugänglichen Gebiet bei Salzsäure ($0.0005 < m < 0.02$ Mol) dieselben Werte als die empirisch gefundene Gleichung. Durch die mit der Gleichung von *Hermans* berechneten Werte zwischen 0.0005 und 0.02 Mol kann man eine Gerade legen, von welcher die Punkte maximal 0.2 mV abweichen und deren Neigung 36.88 mV ist, entgegen der von mir experimentell gefundenen Neigung 36.79 mV. Somit kann die Gleichung von *Hermans* als eine theoretische Bestätigung des von mir empirisch gefundenen Zusammenhanges angesehen werden.

Man kann das zur Untersuchung der Ionenaktivitäten der Salzsäure benutzte Verfahren auch bei anderen Verbindungen verwenden.

Bei KCl ist das Diffusionspotential bis zu 1 molarer Lösung eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration nach der Gleichung

$$\varepsilon = 1.04 \log \frac{m_1}{m_2}$$

Die Ionenaktivitäten des KCl können noch bei konzentrierten Lösungen als gleich angesehen werden. Die Differenz der beiden Ionenaktivitäten beträgt in 4 molarer Lösung maximal 0.5 %.

Bei NaCl ist das Diffusionspotential bis zu 0.5 molaren Lösungen eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration nach der Gleichung

$$\varepsilon = 12.31 \log \frac{m_1}{m_2}$$

Die Ionenaktivitäten können ebenfalls bis 0.5 Mol einander gleich gesetzt werden.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Z. Szabó.

Az ú. n. „kristályos bórról“.

Náray-Szabó István-tól.

Érk. 1935. XII. 29.

Régóta ismeretes a bórsavanhidrid redukciója után előállított barnás por, az amorf bór. Ha a redukciót alumíniummal végezzük, úgy hogy a képződött bór ebben feloldódhat és lehülés után az alumíniumot sósavban feloldjuk, kristályos anyagot kapunk, amelyet ma is kristályos bórnak neveznek. Pedig már *St. Claire Deville* és *Wöhler*¹ észrevették, hogy ezek a kristályok szenet és változó mennyiségű alumíniumot tartalmaznak. Ők azonban ép az állandó súlyviszonyok hiánya miatt azt hitték, hogy a bórhoz izomorfia révén keveredett szén és alumínium. *Hampe*² azután igen alapos vizsgálatokkal kimutatta, hogy itt vegyületekkel van dolgunk. Később *Biltz*³ foglalkozott részletesebben ezekkel a vegyületekkel. Ezeknek, valamint legújabb vizsgálatoknak összefoglalásával a következőket állapíthatjuk meg:

¹ Poggendorfs Ann. **100**, 635 (1857).

² Hiebigs Ann. **183**, 85 (1876).

³ Ber. **41**, 2634 (1908); **43**, 297 (1910).

1. Tiszta elemi bór bórtriklorid és hidrogéngáz elegyében ívkesüléssel wolfrámelektrodokra vagy bórtibromidgőzben izzított wolfrámdrótra választhatók le.⁴ Fekete színű, kétségtelenül kristályos, amit *Debye—Scherrer* felvétel is igazol, bórtartalma 99% körül van, fajsúlya 2,33.

2. Az ú. n. kristályos bór több különböző vegyület terméke; az említett szerzők szerint ezek a következők:

AlB_2 , bronzfényű, átlátszatlan, hatszögű lemezek.⁵

AlB_{12} („grafitszerű bór“), sötétszürke, hematitfényű, vékony rétegekben és igen erős áteső fényben sötétvörös színű lemezek. Szabálytalan hatszögű alakúak; kristályformájuk *Grodeck*² szerint monoklin, *Wülfing*³ szerint rombos. Fajsúlya 2,5345.

$\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{48}$ vagy $\text{C}_2\text{Al}_3\text{B}_{44}$ („gyémántszerű bór“), mézsárga vagy sárgásbarna, tetragonális kristálykák. Fajsúlya 2,590.

Ezek az adatok sok tekintetben kiegészítésre szorulnak és ezért közelebbről akartam megvizsgálni a kérdést röntgendiagrammok segítségével. Vizsgálataimhoz Merck-féle „kristályos bór“ használtam, amely valószínűleg a *Biltz* által is használt Kühne-féle szabadalom szerint készült (bórsavanhidrid, aluminiumpor, kén és kevés korom keverékét magnéziumszalaggal meggyújtják, a kapott szulfidtartalmú olvadékot vízzel, majd savakkal kezelik és a hátramaradt kristályos anyagból hosszú kezelés útján kiválasztják a „kristályos bór“). Ez az anyag apró kristálykák tömegéből áll, amelyek általában 1 mm-nél kisebbek. Szabad szemmel vizsgálva sötétszürke, félig fémfényű felületeket látunk; mikroszkóp alatt gyenge nagyításnál észrevehetjük, hogy a kristálykák legnagyobb része áttetsző, gyantasárga színű. Vannak azonban sokkal világosabb, mézsárga színű példányok is, viszont mások pedig vörösbarna, sőt majdnem fekete színűek. A színeződés még ugyanazon kristályban sem egyenletes, a szín mélysége változó. Mindezek a kristálykák túalakúak vagy zömökebb habitusúak. Ezenkívül sokkal kisebb számban találunk határozottan lemezes kifejlődésű, feketeszínű és hematitfényű kristályokat is, amelyeknek vékonyabb helyei a homorú tükörrel koncentrált napfényben mély borvörös színnel áttetszők. Színtelen kristályt nem találtam. Megállapítható tehát, hogy a készítményben túlnyomó részben a „gyémántszerű“ kristályok, kis részben pedig „grafitszerű“ kristályok találhatók. A fajsúly 20 C°-on 2,614.

Közelebbi vizsgálat azt mutatja, hogy a régebbi krisztallográfusok, *Qu. Sella*⁶ és *Sartorius v. Waltershausen*⁷ által leírt és lerajzolt habitusú alakok legnagyobb része megtalálható. Akadnak olyan alakok, amelyeken a tetragonális (III) bipiramis az uralkodó, néhány példány a tetragonális tengely irányában megnyúlt, ezeknek hossza 1,5—2 mm, vastagsága 0,3—0,4 mm volt. Vannak azután zömökebb kristályok, amelyeken a bipiramis és a prizmák körülbelül egyformán fejlettek. Néhány tű prizmazónáján sikerült goniométeres méréseket

⁴ *Hackspill, Stieber, Hocart*, Comptes rendus. **193**, 116 (1931).

⁵ *Wöhler*, Lieb. Ann. **141**, 268 (1867). Kristályszerkezet: *Hoffmann u. Jäniche* Naturwissenschaften **23**, 851 (1935).

⁶ *Poggendorfs Annalen*. **100**, 635 (1851).

⁷ *Abhdlg. d. Ges. d. Wiss. Göttingen* **7**, 297 (1857).

is végezni, bár a lapok kicsisége és a felületek tökéletlensége miatt (gyakran buborékok bemélyedt nyomai vagy szabálytalan hiányok mutatkoznak) a pontosság a 10'-et nem haladja meg. Ilyen határok közt a lapszögek a tetragonálisnak megfelelő 45° , illetve 90° értékkel egyeznek.

Táblázat.

| Lap- szögek | I. krist. | II. krist. | III. krist. | IV. krist. | Sartorius v. Waltershausen mérése, |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| 100/110 | $44^{\circ} 59 \pm 15'$ | $45^{\circ} 0 \pm 16'$ | $44^{\circ} 59 \pm 12'$ | $45^{\circ} 07 \pm 6'$ | 45° |
| 100/010 | $90^{\circ} 09 \pm 12'$ | $90^{\circ} 12 \pm 12'$ | $90^{\circ} 0 \pm 14'$ | — — | 90° |
| 111/100 | — — | — — | — — | $63^{\circ} 20 \pm 10'$ | $63^{\circ} 30'$ |
| 111/110 | — — | — — | — — | $50^{\circ} 20 \pm 10'$ | $50^{\circ} 37'$ |
| 221/110 | — — | — — | — — | $30^{\circ} 50 \pm 15'$ | $31^{\circ} 33'$ |
| 221/111 | — — | — — | — — | $19^{\circ} 28 \pm 15'$ | $19^{\circ} 4'$ |

Ennek a táblázatnak az adataiból nem dönthető el elég biztosan az, hogy valóban tetragonális kristállyal van-e dolgunk, amikor is az 100/110 lapszög pontosan 45° volna. Teljesen kielégítő azonban az egyezés *Sartorius v. Waltershausen* sokkal nagyobb anyagon végzett méréseivel, annál is inkább, mert ez a szerző is megállapítja, hogy az egyes kristályok tengelyaránya esetről-esetre változik. Ez tipikusan izomorf anyagok elegykristályaira jellemző; teljesen összhangban van a szín eltérésére való megfigyeléssel, ami ugyancsak változó összetételre mutat. Sajnos, nem lehet a dolgot analitikailag elég pontosan követni, mert az egyes kristályok apróságuk miatt nem elemezhetőek meg külön-külön. Kristálytanilag azonban igen szépen követhető a dolog a tengelyarányának különböző színű példányokon való mérésével, amelyre nézve *Sartorius* a következőket találta:

| Kristály színe | Tengelyarány |
|---------------------------|--------------|
| Fekete | 0,5772 |
| Sötétbarna | 5761 |
| Jácintbarna | 5758 |
| Sárga | 5754 |
| Világosbarna, jácintvörös | 5742 |

Meg kell jegyezni, hogy ezek a mérések nem zárják ki, hogy vajjon nem csak pszeudo-tetragonális szimmetriával van-e dolgunk. Így tehát megkíséréltem a kristályszimmetriát optikai úton és Laue-felvételek segítségével eldönteni.

Poláros fényben a mikroszkóp alatt észrevető, hogy pleokroizmus van jelen. Csiszolatok az anyag rendkívüli keménysége miatt nem készíthetők (a keménység megközelíti a gyémántét). Így természetes kristályokra kellett szorítkozni. A sárgásbarna „gyémántszerű” kristályok párhuzamos poláros fényben, keresztezett nikolok közt a prizmazónában egyenes kioltást mutatnak; a kioltás iránya összeesik a tetragonális tengellyel, illetve erre merőleges. Sajnos, a bázislapon, vagyis a prizmazónára merőlegesen nem végezhető vizsgálat, mert a sok száz megvizsgált kristály közül egyen sem volt jelen a (001) lap.

A „grafitszerű“, szabálytalan hatszöggel határolt lemezek lapjának szögei csak mikroszkóp tárgyasztalának forgatásával voltak mérhetőek; a szögek mind közel 120° -ot tesznek ki. Az egyik szög felezőjével párhuzamosan sokszor vonalkázás mutatkozik. Erősebb nagyításnál észrevehető, hogy ez párhuzamosan összenőtt oszlopok élének a nyoma. Egyes vékonyabb lemezekéken sikerült erős közvetlen napfényben optikai vizsgálatot végezni. Párhuzamos poláros fényben ezek ugyancsak egyenes kioltást mutatnak a hatszögű lapon; a kioltás irányai párhuzamosak a vonalkázással, illetve arra merőlegesek.

Konvergens poláros fénnel egyáltalában nem sikerült tengelyképet előállítani, pedig ez igen érdekes lett volna a szimmetria megállapításának szempontjából. A tengelykép helyett csak teljesen határozatlan, elmosódott fény jelentkezik, mely a tárgyasztalka forgatásánál 90° -ként váltakozva elsötétül, illetve kivilágosodik. Mindkét módosulat egyaránt ezt mutatja. Ennek oka minden valószínűség szerint az, hogy a kristályok még közelítőleg sem tekinthetők planparallel lemezeknek.

Az optikai vizsgálat tehát csak annyit mond, hogy a kristályok nem lehetnek sem szabályos, sem triklin rendszerek. A kristályformák kizárják a hexagonális és trigonális rendszert; hátramarad tehát a tetragonális, rombos és monoklin rendszer.

A kérdés további vizsgálatára Laue-felvételek készítése látszott alkalmasnak. Számos ily felvételt készítettem, mert az igen apró kristálykák pontos orientálása nagy nehézséggel jár, ha pedig a röntgenfény nem esik merőlegesen be a kristály lapjára, a felvétel nem mutatja a kristály szimmetriáját. Egy jobban fejlődött „gyémántszerű“ zömök kristály (100) lapját sikerült végre kellő pontossággal beállítani olymódon, hogy kanada-balzsammal vékony fedőlemezre ragasztottam és ezt állítottam be merőlegesen a röntgensugárra. Az így kapott felvétel két egymásra merőleges szimmetria síkot mutat, ami azt igazolja, hogy az a és a c tengelyeken átmenő sík, továbbá az a_1 és a_2 tengelyek síkja szimmetriasíkok. Így tehát a monoklin rendszer ki van zárva. Nem lehet azonban biztosan eldönteni, hogy a kristály tetragonális-e (amint ezt a kristályformák mutatják) vagy pedig valójában rombos és csak pseudo-tetragonális.

Mint említettük, a *Sartorius v. Waltershausen* által lerajzolt formák legnagyobb része megtalálható a felhasznált anyagban. Az említett szerző rajzai közt olyan is van, amelyen a tetragonális biszfenoid megjelenik. A legjobban fejlett „gyémántszerű“ kristály, melyről a Laue-felvétel is készült, ugyancsak hemiéderes (221) lapot mutat; több hasonló habitusú, bár kevésbé jól fejlett kristályt is találtam. Ebből tehát az következik, hogy a kristály nem tartozik a holoéderes osztályhoz.

Ugyancsak készítettem Laue-felvételeket a „grafitszerű“ pikkelyek néhány jobban fejlett példányáról. A hatszögű lapra merőleges felvételek számos foltot mutatnak, szimmetria azonban nem fedezhető fel. Viszont a rovátkolás irányában készített felvétel, ahol tehát a röntgensugár a lappal párhuzamos, közelítőleg két szimmetriasíkot mutat. Sajnos, nem lehet eldönteni, hogy a tökéletes szimmetria

hiányát a nem egészen pontos beállítás, vagy a kristályrács alacsony szimmetriája idézi-e elő.

Ezek után áttértem a részletesebb vizsgálatra forgókristály-felvételek segítségével. Elsősorban a „gyémántszerű” kristályok közül válogattam ki néhány elég jól fejlett tűt és ezeket a prizmaalakú kristályokat goniométerfejre ragasztva, úgy állítottam be, hogy a tűtengely volt a forgási tengely. Ilymódon CuK sugárzással több oszcillációs diarammot készítettem, az oszcilláció 30° volt. A különböző tűkről készült felvételek a kísérleti hibák határain belül jól egyeznek egymással. Az oszcilláció $0-30$, $30-60$ és $60-90^\circ$ közt történt, hogy az indexek megállapítása grafikus úton (*Bernal* szerint) biztosan történhessék. Négy különböző felvétel középértékéből az identitástávolság a tűtengely, vagyis a krisztallográfiai c tengely irányában $c = 10,18 \text{ \AA}$.

Sokkal nehezebb feladat az a tengelynek megállapítása, mert a tűk vastagsága mindössze $0,3-0,4 \text{ mm}$ és így a beállítás inkább csak próbálgatás útján volt elérhető. Tulajdonképpen úgy végeztem a beállítást, hogy a tűt, mely nyolcoldalú prizmat képez, úgy állítottam be, hogy tengelye pontosan merőleges legyen a forgási tengelyre, a prizma egyik lapja pedig a saját síkjában forogjon. Ha egyszer ezt elértük, akkor már csak a tűt kell saját tengelye körül 45° -kal elfordítani, hogy a következő prizmalap legyen vízszintes és forogjon a saját síkjában. Az eredmény már most az volt, hogy a prizma (100) és (110) lapjaira merőlegesen az identitások váltakozva $12,55 \text{ \AA}$, illetve $17,61 \text{ \AA}$ (mindkét érték $4-4$ felvétel középértékéből adódott).

Már abból, hogy az identitások az a_1 és az a_2 tengely irányában azonosak és ugyancsak azonosak a két átló irányában is (az eltérések $0,5\%$ -nál kisebbek), következik, hogy a kristály tetragonális, legalább is külsőleg. Az átló irányában vett identitás $17,61 \text{ \AA}$, ebből számítva az a_1 -et $17,61\sqrt{2} = 12,45 \text{ \AA}$, szemben a kísérletileg talált $12,55 \text{ \AA}$ értékkel. Ez az egyezés teljesen kielégítő és ugyancsak a tetragonális rendszer mellett szól.

Miután az elemi test méretei meg vannak határozva, most már a benne foglalt molekulák számát kell vizsgálat tárgyává tenni. Ennek nem volna semmi akadályá, ha a kémiai képletet biztosan ismernők. Az irodalomban rendelkezésre álló adatok azonban nem elegendők, mert a közölt kisszámú analízisek közt is lényeges eltérés mutatkozik. Így tehát megkíséréltem a felhasznált anyag kémiai összetételének meghatározását, ez azonban az anyag rendkívüli keménysége és nehéz feltárhatósága miatt nem könnyű. Achátesésében finom porrá dörzsölhetők szét a kristályok, melyek keménységük ellenére eléggé törékenyek (a törés kagylós, hasadás nem észlelhető). Az így kapott anyag azonban az acháteséséből ledörzsölt kvarcot is tartalmaz, melynek mennyiségét külön meg kell határozni. Ebből a célból zárt csőben füstölő HNO_3 -val tártam fel az anyagot kb. 250° -on. $0,1640 \text{ g}$ anyagot feltárás után KOH-ban oldva és tömény HCl-val többször bepárolva, a SiO_2 -tól elválasztottam. Utóbbit kiizzítottam és lemértem; majd „pro analysi” HF-dal és pár csepp cc H_2SO_4 -val elfüstöltem, a SiO_2 súlya $0,437 \text{ g}$ volt. Így tehát a felhasznált kristálypor mennyi-

sége $0,1640 - 0,0437 = 0,1203$ g volt. Ebből az aluminiumot előírás szerint leválasztva és a csapadékot kiizzítva, $0,0404$ g Al_2O_3 -t kaptam, az anyag aluminiumtartalma tehát $17,77\%$. A széntartalom meghatározását *dr. Haraszi József* tanársegéd úr volt szíves kérésemre mikroeljárással elvégezni. Az elégetés oxigénáramban történt, az anyag fölös PbCrO_4 -tal való keverése után. $0,002204$ g anyag adott $0,99$ mg CO_2 -t; levonva az anyagban foglalt achátpot, a széntartalom $1,64\%$. A börtartalom a különbségből $80,56\%$. Kiszámítva a képletet

$$\begin{array}{rcl} \text{Al} & 17,77 & 0,6440 \\ \text{C} & 1,64 & 0,1392 \\ \text{B} & 80,56 & 7,446 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} \text{Al} & 17,77 & 0,6440 \\ \text{C} & 1,64 & 0,1392 \\ \text{B} & 80,56 & 7,446 \end{array}} \right\} 7,685 \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} \text{Al} & 17,77 & 0,6440 \\ \text{C} & 1,64 & 0,1392 \\ \text{B} & 80,56 & 7,446 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 1 \\ 11,78 \end{array}$$

a képlet AlB_{12} -hez áll legközelebb, ha a szenet a bórral foglaljuk össze. Ez pedig a leghelyesebb eljárás, mert több esetben ismeretes, hogy hasonló átmérőjű atomok kristályokban helyettesíthetik egymást izomorfikusan. A szénatom átmérője $1,54 \text{ \AA}$, a bóratomé AlB_2 -ban $1,74 \text{ \AA}$. (Természetesen a vegyértékegyensúly megőrzése végett az aluminium-tartalom is megfelelően módosul.)

Ezek után áttértem a „grafitszerű bór“ röntgenvizsgálatára. Ebből a célból egy jobban fejlett, hatszögű lapot először a hatszög élei körül forgattam, sorra véve az egyes éleket. Az így kapott felvételekből kiderül, hogy a legrövidebb identitás-távolságot akkor kapjuk, ha a forgási tengely párhuzamos a lemez rovátkolásával. Ez az identitás $c = 10,26 \text{ \AA}$, vagyis jól egyezik a „gyémántszerű“ kristályok c tengelyével. A lemez síkjában erre merőleges irány körül forgatva a kristályt, $a = 17,64 \text{ \AA}$ identitást kaptam, ami viszont a gyémántszerű kristályok (110) identitásával egyezik. Végül pedig a lemez síkjára merőleges tengely körül forgatva a kristályt, a kapott identitás $b = 25,0 \text{ \AA}$, ez pedig $2 \times 12,50 \text{ \AA}$, tehát a gyémántszerű kristályok a tengelyének kétszerese. Látható, hogy a két varietás elemi cellái közt szoros vonatkozás áll fenn, amelynek felderítése azonban még további munkát igényel. A grafitszerű kristályok eszerint rombosak lennének; Laue-felvételek azonban nem mutatnak rombos szimmetriát, hanem monoklin rendszerre utalnak. Természetesen lehetséges, hogy a β szög közel áll a 90° -hoz és így pszeudorombos kristállyal van dolgunk. *Wülfing*, aki ezeken a kristályokon egyedül végzett szögméréseket, rombos tengelykeresztre vonatkoztatja őket $a:b:c = 0,7130:1:0,7129$ tengelyarányokkal; fenti adatokból $a:b:c = 0,7057:1:0,4104$. Az általam talált c/b arányból azonban $\sqrt{3}$ -mal szorozva, *Wülfing*éhez igen közel álló arányt kapunk, az így módosított arány ugyanis $a:b:\sqrt{3}c = 0,7057:1:0,7109$.

A felvételek készítésében nagy segítségemre volt *Sasvári Kálmán* gyakorló tanár úr, akinek e helyen is őszinte köszönetemet fejezem ki. Nagy hálával tartozom a Széchenyi Tudományos Társaságnak és a Rockefeller Alapnak anyagi segítségükért.

Szeged, Elméleti Fizikai Intézet.

Über das sog. „kristallisierte Bor“.

„Kristallisiertes Bor“ ist eine kohlenstoffhaltige Bor-Aluminiumverbindung, welche hauptsächlich aus der „diamantförmigen“ Varietät besteht, neben wenigen „graphitförmigen“ Blättchen. Goniometrische Messungen ergaben befriedigende Übereinstimmung mit den Angaben *Sartorius v. Waltershausen*. Die Kristalle sind tetragonal oder rhombisch pseudotetragonal; der Elementkörper wurde durch Schwenkaufnahmen bestimmt. Es ist

$$\begin{array}{ll} a = 12,55 \text{ \AA} & \text{Identität (110)} = 17,61 \text{ \AA} \\ c = 10,18 & c/a = 0,8110 \quad \text{„ ber. (110)} = 17,74 \\ & (001)/(110) = 0,5735 \\ \text{Sartorius v. W. } c/a = 0,5742 & \text{(für hellbraune Kristalle).} \end{array}$$

Die Kanten des kleinsten Elementarkörpers sind also gegenüber den kristallographischen um 45° gedreht.

Die Analyse ergab 1,67% Kohlenstoff, dagegen fand *Hampe* 3,76% und *Biltz* 4,06%. Es scheint also eine isomorphe Vertretung von Bor durch Kohlenstoff vorzuliegen (Atomradius des Kohlenstoffes 0,77 Å, des Bors 0,87 Å).

Die schwarzen „graphitartigen“ Kristalle zeigen eine Streifung parallel der einen Kante. Um diese Richtung gedreht, erhält man die Identität $c = 10,26 \text{ \AA}$; rechtwinklig dazu in der Blättchenebene $b = 17,64 \text{ \AA}$ und um die Blättchennormale gedreht $a = 25,0 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle erscheint also rhombisch, Laue-Aufnahmen zeigen aber eine monokline Symmetrie, das Gitter ist pseudorhombisch.

Wie man aus dem Vergleich der beiden Elementarzellen sieht, besteht eine nahe Beziehung zwischen den beiden Gittern.

St. v. Náray-Szabó.

A reakciósebesség kutatásának újabb haladásáról.

Náray-Szabó István-tól.

Érk. 1935. XII. 29.

1. Bevezetés.

A kémiai kutatás nem elégszik meg a reakciók végtermékeinek megállapításával, hanem foglalkozik a reakciók mechanikájával is, amelynek egyik legfőbb problémája a reakciósebesség kérdése.

Tisztán minőségileg is megállapítható, hogy némely reakció igen gyorsan, szinte pillanatszerűleg megy végbe (pl. durranógáz elégeése, ionreakciók stb.), más reakciók viszont lényegesen hosszabb időt vesznek igénybe (pl. nádcukor inverziója, heterogén reakciók). A következőkben csak homogén reakciókról lesz szó.

Közelebbi vizsgálatnál észrevehető, hogy a reakciók sebessége nem állandó. Azt látjuk, hogy amíg a reagáló anyag koncentrációja nagy, gyorsabban folyik a reakció, majd a koncentráció csökkenésével együtt csökken. Definíálnunk kell tehát a reakciósebesség fogalmát; ez alatt az időegységben átalakuló anyagmennyiséget értjük. Célszerű ezt a molos koncentráció megváltozásával kifejezni, amikor is a reakciósebességet dc/dt differenciáhányados alakjában írhatjuk. Kinetikus és termodinamikus úton egyaránt levezethető, hogy a reakciósebesség arányos a reagáló molekulafajok koncentrációjával, illetve ezek megfelelő hatványainak szorzatával

$$dc/dt = k c_1^m c_2^n c_3^p \dots$$

ahol $c_1, c_2, c_3 \dots$ a különböző molekulafajok koncentrációi, $m, n, p \dots$ pedig azt fejezik ki, hogy az illető anyag hány molekulával vesz

részt a reakcióegyenletben. Ezeket a változó pillanatnyi sebességeket azonban nem tudjuk kísérletileg kellő pontossággal vizsgálni, azért a fenti kifejezés integrált alakjait használjuk, amelyek különbözők unimolekulás, bimolekulás stb. esetekben. Például unimolekulás vagy elsőrendű reakciónál, amelynél egyetlen molekula esik szét több részre, a képlet

$$dc/dt = kt$$

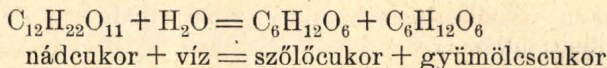
vagy ha a kezdeti koncentrációt a -val, a t idő múlva beálló koncentrációt x -szel jelöljük

$$dx/dt = k(a - x)$$

integrálva

$$\frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x} = t$$

Ez az egyenlet már kísérletileg ellenőrizhető mennyiségeket tartalmaz, ha mérni tudjuk bármely t időpontban a hozzátartozó koncentrációt. Legtisztább esete az unimolekulás reakciónak a rádióaktív elemek szétesése, mely a sugárzás intenzitásával kényelmesen mérhető, mert ez szigorúan arányos a jelenlevő rádióaktív anyag mennyiségével. Unimolekulás reakciónak tekinthető a nádcukor elbomlása egy-egy molekula szőlőcukorra és gyümölcscukorra (inverzió), ha a hígítás elég nagy és a víz mennyiségének csökkenése a reakció folyamán elhanyagolható:



Ezen a reakción tanulmányozta *Wilhelmy* 1850-ben elsőízben a reakciósebességet. Sokkal gyakoribbak azonban a bimolekulás (másodrendű) reakciók, a trimolekulások már igen ritkák és magasabbrendű reakció létezése nincs bebizonyítva.

A régebbi vizsgálatok főleg a reakciósebesség empirikus mérésével és a temperaturakoefficiens meghatározásával foglalkoztak, emellett annak a megállapítását célozták, hogy hányadrendű a reakció. A régi irány azonban a kísérleti adatok halmozásán nem tudott a reakciók mechanikájába mélyebb bepillantást nyújtani. Legtöbbször már a reakció rendűségének az eldöntése is igen nehéz, mert mindinkább jobban kiviláglott, hogy a reakciók távolról sem folynak le oly egyszerűen, mint azt egyetlen reakcióegyenlettel, tisztán a végtermékeket figyelembevéve, le szokták írni. Majdnem mindig több részfolyamat megy végbe egymásután és ezek közül a leglassúbb határozza meg a reakciósebességet. Ezek a közbeeső folyamatok azonban eddig még kevés esetben ismeretesek.

2. Az ütközési elmélet.

Itt természetesen nincs helyünk arra, hogy a régi irányú vizsgálatok eredményeinek ismertetését megkíséreljük, már csak azért is, mert ebbe az óriási adathalmazba alig hozhatók be átfogóbb szempontok. A reakciómechanizmus kutatásának újabb irányát óhajtjuk ismertetni, amelyet *Lewis* alapozott meg 1918-ban, amikor kimutatta,

hogy a hidrogénjodid bomlásánál a másodpercenként reagáló molekulák száma egyenlő az időegységben ütköző aktivált molekulák számával.

A kinetikus gázelmélet alapján magától értetődik, hogy két vagy több gázmolekula közt csak akkor mehet végbe reakció, ha ezek egymással érintkeznek, vagyis ütközés alkalmával. Semmiestre sem reagálhat tehát másodpercenként több molekula, mint ahány ugyanazon idő alatt ütközik, viszont azonban nem szükséges, hogy minden ütközés reakcióra vezessen. Például tudjuk, hogy az éghető anyagoknak oxigénnel való egyesülése energiafelszabadulással jár; ezek az anyagok azonban közönséges hőfokon tetszőlegesen sokáig eltarthatók a levegőn, holott felületük molekuláiba állandóan rengeteg oxigénmolekula ütközik bele.

A kinetikus elmélet módot nyújt az ütközések másodpercenkénti számának meghatározására, ha ismerjük a hőfokot, a reagáló anyagok molekulasúlyát és a molekulaátmérőt. *Strutt* volt az első, aki az ózonnak ezüst által katalizált elbomlását tanulmányozva kimutatta, hogy 1,6 ózonmolekula ütközése az ezüstfelületbe egy molekula elbomlására vezet, vagyis azt mondhatjuk, hogy itt minden ütközés hatásos. A számítások ugyanis a molekulák ütközési keresztmetszetének nem egészen pontos ismerete folytán csak jó közelítéseknek tekinthetők.

Minthogy itt homogén reakciókkal akarunk foglalkozni, gáztérben vagy folyadékokban történő ütközések számával kell dolgoznunk. Ha T absz. hőfokú gázban cm^3 -ként n_1 számú M_1 molekulasúlyú, továbbá n_2 számú M_2 molekulasúlyú molekula van, akkor a másodpercenkénti ütközések száma különböző molekulák közt

$$1Z_2 = \sigma_{12}^2 n_1 n_2 \sqrt{8\pi RT(1/M_1 + 1/M_2)}$$

ahol σ_{12} a kétféle molekula sugarainak összege. Ezzel az egyszerű képlettel nemcsak gázok, hanem oldatok esetén is dolgozhatunk, mert kimutatták, hogy az oldószer nem változtatja meg az ozmózisnyomást, így tehát a molekulák sebességét sem; viszont a dielektromos állandók méréséből kitűnt, hogy a molekulák az oldatban nincsenek érezhetőleg deformálva. Természetesen csak nagyságrendi egyezéstről van szó, többet azonban a számos mellékkörülmény miatt egyébként sem lehet várni.

Már most ha egy gázkeverékben kiszámítjuk az ütközések másodpercenkénti számát, akkor azt találjuk, hogy a reakcióknak úgyis szólván pillanatszerűleg kellene végbemenni, holott a valóságban a reakciósebességi állandó sok ezerszer vagy tízezerszer kisebb. Világos tehát, hogy nem minden ütközés vezet reakcióra, hanem azoknak csak egy kis törtrésze. Az a kérdés, hogy melyek azok a kitüntetett molekulák, amelyek reagálnak és hogy ez a törtrész azonos körülmények közt állandó-e. Ennek a kérdésnek a közelebbi megvizsgálása végett foglalkozni kell a gázok energiatartalmával.

Tudjuk, hogy valamely gázban állandó hőfokon a molekulák középsebessége és \bar{c} a sebességeloszlás állandó, így tehát állandó a molekulák közepes tranzlációs (vagyis az egyenesvonalú mozgásból eredő) energiája is. Egy mol gáz hőfokának egy fokkal való emelésére fordított hőmennyiség egyenlő a molhővel. Már a molhő vizsgá-

latából fontos következtetésekre juthatunk az energiatartalomra vonatkozólag. Könnyen kimutatható, hogy $pV = RT = \frac{1}{2} Mc^2$; minthogy az összes tranzlációs energia $\frac{1}{2} Mc^2$, ez egyenlő $\frac{3}{2} RT$. R értéke 1,98 cal, vagyis a molhő igen közel 3 cal. A tranzlációs sebességnek három komponense van, párhuzamosan a koordinátarendszer tengelyeivel. E három komponens mindegyike szabadon változhat, tehát mindegyiknek megfelel egy-egy szabadsági fok. Kimutatható, hogy az energia egyenletesen oszlik meg ezen szabadsági fokok közt, más-különbén a sűrűség nem maradhatna állandó a gáztér minden helyén, már pedig a tapasztalat ezt igazolja. Minden szabadsági fokra tehát $\frac{1}{2} R$, vagyis 1 cal esik. A kísérlet pedig azt mutatja, hogy az egy-atómos gázok (nemesgázok, fémgőzök) molhője 3 cal; ebből az látható, hogy a molekulák ép három szabadsági fokkal rendelkeznek, tehát csak tranzlációs mozgásuk van, rotációjuk nincs. Kétatómos gázok (pl. H_2 , N_2 , O_2) molhője 5 cal, itt tehát a három tranzlációs szabadsági fokon kívül még két rotációs szabadsági fok is van jelen. Lehetőség ezenkívül még rezgés is a molekula belsejében, aminek ismét újabb szabadsági fokok felelnek meg és pedig annál több, minél bonyolultabb a molekula. Magasabb hőfokon már a kétatómos gázok molhője is növekedni kezd, ami a rezgés beállását jelenti. Jónál ez a jelenség már közönséges hőfokon mutatkozik, mert az atomokat összetartó erő itt a legkisebb.

A molekuláknak csak a közepes sebessége állandó, az egyes molekulák sebessége, tehát energiája is, eltér egymástól; a sebességek eloszlása *Maxwell* híres eloszlási törvényével határozható meg. Itt csak egy egyszerű következtetést használunk fel, mely ebből a törvényből folyik. Két molekula ütközésénél, ha belső szabadsági fokok nem játszanak szerepet, a molekulák azon törtrésze, melynek energiája egy molra számítva E -vel haladja felül az illető hőfokon érvényes közepes energiát, a következő képlettel fejezhető ki:

$$dN/N = e^{-\frac{E}{RT}}$$

Abban az esetben, ha belső szabadsági fokok is vannak jelen, a képlet lényegesen módosul.

Ezek után nézzük a kísérletileg meghatározott sebességi állandókat, illetve ezeknek a hőfokkal való változását. Említettük már, hogy a hőfok igen nagy mértékben befolyásolja a kémiai reakciók sebességét. Ezt a változást vizsgálva *Arrhenius* észrevette, hogy a k sebességi állandóra érvényes a következő vonatkozás:

$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

ahol A és B minden reakciónál jellemző állandók. Ha B -t egyenlővé tesszük $\ln Z$ -vel és A -t E/R -rel, akkor

$$k = Ze^{-\frac{E}{RT}}$$

tehát a másodpercenként reagáló molekulák száma egyenlő az ütközések száma szorozva azon törtrésszel, mely kifejezi, hogy a molekulának hányadrészének energiája múlja felül E -vel a közepes energiát. Ez annyit jelent, hogy a molekulák közül csak azok reagálnak az ütközésnél, amelyek u . n. aktivált állapotban vannak. Az E aktiválási energia fentiek alapján a reakciósebességi állandó hőfokegyütthatójából meghatározható. Könnyű belátni, hogy emelkedő hőfokkal k gyorsan nő, amit a tapasztalat igazol. Minél kisebb E , annál jobban közeledik k a Z -hez és ha $E=0$, akkor minden ütközés hatásos. *Lewis* alkalmazta elsőnek ezt az eljárást a $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2 HJ$ reakcióra, amelynél a képződés és a bomlás sebességét *Bodenstein* külön-külön pontosan megmérte. A kinetikus alapon számított ütközési számból és az *Arrhenius* szerint számított aktiválási energiából kapott sebességi állandó meglepően jól egyezett.

Ezután természetesen számos reakciót vizsgáltak meg hasonló módon és pedig egyrészt gázreakciókat, másrészt pedig oldatokban lefolyó reakciókat. Iónreakciók azért nem alkalmasak a vizsgálatra, mert ezeknél az aktiválási energia rendszerint 0. Igen érdekesek azok az összehasonlítások, amelyeket ugyanazon reakciónak gázfázisban és oldatban mért sebessége közt lehet tenni. Több ilyen reakció (például N_2O_5 , Cl_2O és O_3 bomlása stb.) azt mutatja, hogy a sebességi állandó gázfázisban és oldatban alig tér el egymástól, úgyszintén az aktiválási energia is közel ugyanaz. Tehát semleges oldószer, mint pl. CCl_4 , nem változtatja meg lényegesen az ütközések számát. Így tehát az oldatokban lefolyó és a gázreakciók egységesen tárgyalhatók.

Ha már most áttérünk a kísérletileg mért és az egyszerű ütközési elmélet alapján számított reakciósebességi állandók összehasonlítására, akkor az eddig pontosan megvizsgált tizenegy bimolekulás gázreakció közül öt esetben helyes nagyságrendű állandót kapunk, az ózon szétesése túl gyors, más reakcióké pedig túl lassú. A túl gyors reakciók a később ismertetett „láncreakciókkal” magyarázhatók, belső szabadsági fokok jelenléte ugyancsak igen erősen növeli a reakciósebességet. Lassú reakcióknál viszont azt lehet feltenni, hogy az ütközés csak bizonyos kedvező kölcsönös orientáció esetén hatásos, amire vannak némely esetben határozott jelek. *Moelwyn-Hughes* 1934-ben kiadott könyvében 181, oldatban lefolyó bimolekulás reakció közül, amelyeknek sebességi állandói és azok hőfokegyütthatói megbízható módon meg vannak határozva, több mint 40%-nál jó egyezést talált a mért és az egyszerű ütközési elmélet alapján számított értékek közt. Figyelembe kell azonban venni, hogy 0^0 -on a mért legkisebb és legnagyobb sebességi állandók bimolekulás reakcióknál úgy viszonylanak egymáshoz, mint $1:10^{47}$. Ez az elképzelhetetlenül nagy arányszám még a csillagászati viszonyok közt is kivételes. A legkisebb korpuszkula, az atommag, átmérője 10^{-13} cm rendű; egy fényév 10^{18} cm rendű, a kettő viszonya csak 10^{81} . Nem várható tehát, hogy egyetlen elv alapján minden kémiai reakció megmagyarázható legyen. A szabályos sebességű reakciók legtöbbször olyanok, amelyeknél az egyik reagáló molekula elektromos töltéssel bír, tehát tulajdonképpen ión. Ez bizonyára igen hatásos módja az aktiválásnak. Vannak egyes okok, amelyek a bimolekulás reakció sebességét csökkenthetik. Ilyenek a már

említett orientációs effektuson kívül az oldószer molekuláinak ütközése folytán beálló deaktiváció, továbbá a tulajdonképeni reakció előtt előforduló endotermás komplexképződés. Az utóbbi lehetőségét kizárni igen nehéz. Nagyon sok esetben kimutatták már, hogy a reakciók nem olyan egyszerű módon mennek végbe, mint azt kémiai képletekkel le szoktuk írni.

Másrészről több lehetőség van, amelyek viszont a normális fölé emelhetik a reakciósebességet. Említettük már, hogy az eddig használt egyszerű ütközési formula lényegesen más alakot ölt, ha belső szabadsági fokok is szerepelnek, erre pedig a többatomos molekuláknál megvan a lehetőség. Így pl. tizenkét belső szabadsági fok jelenlétét *Hinschelwood* több esetben ki tudta mutatni; ez pedig már az aktiválási energia nagysága szerint sok millioszorosra emelheti az aktivált molekulák számát

Lehetséges továbbá az is, hogy fénybesugárzás által aktiválódnak a molekulák és ilyen módon növekedik a reakciósebesség. Ezek az esetek a fotokémia körébe tartoznak.

3. Láncreakciók.

Van azután a reakciósebesség növekedésének még egy igen érdekes esete, amellyel kissé részletesebben kell foglalkoznunk. Ez pedig a láncreakciók fellépése. *Nernst* vetette fel a klór-hidrogén gázelegy fotokémiai reakciójánál észlelt viszonyok magyarázatára. A fotokémiai reakciókat ugyanis *Einstein* nyomán abból a feltevésből kiindulva szokták magyarázni, hogy minden elnyelt fénykvantum egy molekulát aktivál. Ha az elnyelt fény mennyiségéből kiszámított kvantumkihasználás kisebb ennél, ezt különböző mellékkörülményekkel meg lehet magyarázni; vannak azonban olyan esetek, amikor egy elnyelt fénykvantumra sok ezer molekula reagál, mint például a fenti esetben is. *Nernst* szerint az eredetileg aktivált molekula olyan reakciót létesít, amelynek terméke ismét újabb molekulát tud aktiválni és ez a folyamat egymásután sokszor megismétlődik. Így tehát ú. n. reakciólánc keletkezik, amelynek a hosszúsága különböző lehet, amely azonban mindenesetre rendkívüli módon meg tudja növelni a reakciósebességet.

Nernst szerint a reakció úgy magyarázható, hogy a fotokémiai hatás következtében egy elnyelt 5500 Å vagy rövidebb hullámhosszúságú fénykvantum hatására egy molekula klór két klóratomra disszociál. Ezek a klóratomok indítják meg a láncreakciót azáltal, hogy hidrogénmolekulával ütközve, sósavon kívül még egy atom hidrogént is hoznak létre, mely a maga részéről ismét szét tud bontani egy klórmolekulát, úgyhogy újra egy szabad klóratom keletkezik:

1. $\text{Cl}_2 + h\nu = 2 \text{Cl}$
2. $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$
3. $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$ stb.

Ez a váltakozás 10^4 – 10^5 -ször megismétlődhet, vagyis egy fénykvantumra igen nagy kihasználás jut.

A fenti reakciómechanizmus egyes fázisai kísérletileg is be vannak igazolva. Minthogy a H_2 nem abszorbeálja a látható fényt

mérhető módon, a bevezető fotokémiai aktus csak a klórral függhet össze. Egyébiránt *Jost* és *Schweizer* (1931) külön is bebizonyították a klórból megvilágítás hatására keletkezett atomok szerepét a következő módon: Igen nagy sebességgel vezettek hidrogénbe klórgázt, melyet előzőleg megvilágítottak, míg a hidrogént tartalmazó edényt a fénytől gondosan védték. Abban az esetben, ha a klór a megvilágítás helyétől 10^{-4} mp alatt ért a hidrogénes edénybe, megindult a sósavképződés, ha hosszabb idő alatt került oda, akkor a reakció elmaradt. *Rodebush* és *Klingelhöfer* pedig elektródmentes kisüléssel előállított atomos klórt használtak fel a reakció bevezetésére, hasonló eredménnyel.

Kérdés az, hogy miért szűnik meg egyáltalában a láncreakció. Ez könnyen megérthető abból, hogy előfordulhatnak a következő ütközések is: $H + Cl = HCl$, $H + H = H_2$ és $Cl + Cl = Cl_2$. Ezáltal a kiindulásul szolgáló szabad atomok megsemmisülnek. Ezenkívül még előfordulhat az is, hogy a szabad atomok adszorbeálódnak az edény falán, ami ugyancsak inaktíválhatja őket, végül pedig az is, hogy valami szennyező anyaggal egyesülnek kémiailag.

A láncreakciók sebességének számítása természetesen komplikáltabb a fent tárgyalt egyszerű eseteknél, hiszen itt nem egyetlen reakcióról van szó, hanem egymást váltogató többféle reakcióról. Általánosan érvényes a momentán sebességre

$$dc/dt = kn_0\nu'$$

ahol n_0 a kiindulópontok (csírák) száma a térfogategységben, ν' pedig a láncok átlagos hossza. Az ellenőrizhető integrált reakciósebességi képleteket azonban esetről-esetre kell megállapítani.

Ugyancsak a sósavképződéshez hasonló a szénhidrogének klórozása is, csak hogy itt a láncok jóval rövidebbek, pl. $CHCl_3$ klórozásánál 5—20 tagú láncok szerepelnek.

Nagyon fontos és érdekes a durranógáz esete, amelynél az alacsonyabb hőfokon végbemenő, nem-robbanásszerű reakciót *Haber* a következő részfolyamatokkal magyarázza:

1. $H_2 + O_2 = 2 OH + 14 \text{ Cal.}$
2. $OH + H_2 = H_2O + H + 0,2 \text{ Cal.}$
3. $H + O_2 + H_2 = H_2O + OH + 115 \text{ Cal.}$

Itt az egyes részfolyamatok reakcióhői is mind ismeretesek; mindegyik exoterm. A folyamatot szabad hidroxilgyökök képződése indítja meg; ezek spektroszkópiailag is ki vannak mutatva. A láncok megszakadása a $H + H = H_2$ vagy $OH + OH = H_2O_2$ reakciók következtében vagy a falon állhat be.

Lehetséges azonban, hogy egyes nagyenergiájú molekulák keletkeznek, amelyek képesek egy hidrogénmolekulába ütközve azt két atomra szakítani vagy $H + O_2 = HO + O$, $O + H_2 = OH + H$ reakciót létrehozni. Így tehát egyből két lánc keletkezik, a lánc elágazik. Magasabb hőfokon természetesen több eshetőség van erre, az elágazódások mindig szaporodnak, a reakció rohamosan gyorsul, míg beáll az explózió. Ez szilárd anyagoknál ép így végbemehet.

Újabban mindinkább emelkedik a pontosan megvizsgált láncreakciók száma. *Semenoff* 1935-ben megjelent könyve 46 ilyen reakciót sorol fel részletesen. Ez a szerző egyébként azon a véleményen van, hogy közelebbi vizsgálatnál a reakciók többsége láncreakciónak fog bizonyulni. Idesorolja főleg az oxidáció, szétesés és polimerizáció eseteit, amelyek mindenesetre nagyon kiterjedt csoportokat alkotnak. Érdekeselek azok a vizsgálatok, amelyeket főleg szovjet kutatók végeztek különböző robbanóanyagokon (nitroglicerín, nitrocellulóz, trotil stb.). Mindezek egységesen tárgyalhatók láncreakciók alapján. Ha nem is helyezkedünk arra az álláspontra, hogy végeredményben minden reakció idetartozik, el kell ismernünk ennek a reakciótípusnak a rendkívüli fontosságát a kémiai dinamikában.

Irodalom.

Hinshelwood: Reaktionskinetik gasförmiger Systeme.

Moelwyn-Hughes: Kinetics of reactions in solution.

Semenoff: Kinetics of chain reactions.

Széntartalmú anyagok hidrogénezése oldószerek jelenlétében.*

Bognár Aurél-tól.

Érk. 1936. I. 28.

A legkeresettebb modern energiaforrásnak, az olajnak pótlására irányuló egyik út a szén hidrogénezése.

Fából és gyapotból nem remélhető, hogy nagyipari eljárással folyós szénhidrogéneket állítsanak elő, mert nagy az oxigéntartalmuk és drágák nyersanyaguk. A gyapot hidrogénezése különösen csak tudományos jelentőségű lehet és egységes, jól ismert összetétele miatt a hidrogénezés lefolyására vonatkozólag olyan adatokat szolgáltatthat, amelyeket a sokféle molekulacsoportból álló szén hidrogénezésével nem tudtunk volna megállapítani.

A szén hidrogénezése úgy történik, hogy a finomra őrölt szénport olajjal összekeverik és az így keletkezett sűrű pépet benyomják a reakciótérbe. Első pillanatban úgy tűnik fel, hogy az úgynevezett „pasztázóolaj” a szilárd szénnek csak a nagynyomású reakciótérbe való könnyű bevitelére szolgál. Kísérleteimmel azonban sikerült kimutatni, hogy a szén hidrogénezésekor egyéb szerepe is van.

Kísérletek.

A kísérleteket 3,6 literes forgó autoklávban végeztem. A vastagfalú mangánacél autokláv nyílásán a finoman csiszolt kúpos felületek összeszorítása biztosítja a tökéletes zárást. A lemért anyagot betöltve, a tömítő felületek nagy gonddal való megtisztítása után a rögzítést szolgáló hat csavar rászorításával zártam be az autoklávot. A hidrogént a manométerhez vezető csőre szerelt szelepen keresztül bocsájtottam be. A manométer mintegy 40 cm hosszú cső végére volt szerelve, hogy úgy a vezetett, valamint a kisugárzott hőhatásokról

* Dolgozat a Műegyetem kémiai technológiai laboratóriumából.

minél jobban megóvassék. Az autokláv bezárása után kúpos illesztéssel ellátott bronz hajszálesővön keresztül, csavar-csavaranya összeszorítás révén összeköttetést létesítettem a nagy nyomással feltöltött hidrogéntartállyal vagy a kompresszorral. A megfelelő nyomást elérve, a szelepeket bezártam.

Az autokláv elzárófejének közepén, a készülék tengelyében vastagfalú cső nyúlik a belső térbe, amelyben tűzálló üvegszőben szigetelten elhelyezhetők a pyrométer szálai. A fűtés a görgőkkel ellátott és a termalit szigeteléssel felszerelt állvány alsó részén levő égőkhöz vezetett gázzal történt.

A kísérlet megkezdésekor a megtöltött autoklávot elektromotor segítségével forgatni kezdtem, az alváz és millivoltmérő burkolatát földelve, meggyújtottam a gázt. Az állvány földelése azért szükséges, mert a görgők és az autokláv forgása következtében súrlódási elektromosság keletkezett, amely a hosszú fűtési idő alatt annyira feltölti a nagyfelületű borítórészt és az összes fémes részeket, hogy zavarja a pyrométert.

A hevítés ideje 90 és 100 perc között váltakozott. Az ingadozás nemcsak a fűtőgáz nyomás és fűtőérték változásának, hanem az autoklávban levő különböző mennyiségű és minőségű anyagok hőkapacitásának és a lejátszódó reakciók termelte változó hőmennyiségek következménye is volt.

Az összes kísérletek végrehajtásánál egységes fűtési eljárást követtem. A begyújtástól kezdve minden kísérletnél azonos fordulatszámmal forgattam az autoklávot, amelyet 460°-ra hevítettem. Ekkor a lángot eloltva, addig forgattam még tovább az autoklávot, míg 260°-ra le nem hült.

Az autoklávban mért hőmérséklet a következőképpen emelkedett: 40 perc alatt elérte a 300°-ot, azután mind lassabban emelkedett 460°-ig. Az eloltás után pár foknyi emelkedést mutatott még a külső nagy tömeg hőkapacitásból átadott hőmennyiségek következtében, majd a sugárzási törvénynek megfelelően hült le. 260°-nál a forgatást azért szüntettem be, mert reakció ezen hőmérséklet alatt már úgysem játszódik le és felesleges a bennlevő anyag keverése. A teljesen lehült autoklávból a gáz kibocsátása a következőképpen történt: A manométercső szelepe után szerelt toldaléksőhöz kötött gumicsővön egy gázsebességmérőhöz vezettem a gázt, majd a mintavevő edény T csővén és gázórán keresztül a szabadba engedtem ki. A gázsebességmérőre az egyenletes mintavétel és a gázóra miatt volt szükség.

A gáz kibocsátása után az autokláv töltőnyílását kinyitva, kiöntöttem a folyóterméket. A visszamaradó szilárd részeket kaparóval lehetőleg tökéletesen tisztítottam ki.

A gáz-mintavétel úgy történt, hogy a gáz kibocsátásának megkezdése után megnyitottam a nivóedényből kiágazó szivornya csappal ellátott kapillárisát. A nivóedényben levő konyhasóval telített víz nivójának alászállása révén, a mintavevő T csővén keresztül, a kapillárison kifolyt folyadékkal egyenlő térfogatú gáz raktározódott fel a mintavevő palackban.

Az így felfogott átlagmintát Bunte-büretta segítségével elemeztem meg. A $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ -t 33%-os káliumhidroxiddal történő elnyeletés

következtében beállott térfogatcsökkenésből számítottam ki. Ha a kénhidrogénmeghatározásra szükség volt, külön mintából indultam ki és a lúgos elnyeletés után SO_4 -á oxidált ként BaSO_4 alakban választottam le.

A hidrogént, szénoxidot és metánt Jäger szerint határoztam meg. 270° -on CuO -val kvarccsőben a H_2 és a CO , H_2O és CO_2 -vé égett el. A térfogatcsökkenésből közvetlenül számítottam a H_2 %-át, a keletkezett széndioxid lúggal való elnyeletésekor történő térfogatcsökkenés pedig a CO mennyiségét adta.

A metán elégetése élénk vörösizzáson történt. A „szénszám” meghatározása céljából azonban az égetés után a lehűlt gáz térfogatonövekedését is megállapítottam, majd ismét lúgos elnyeletés után a megmaradt nitrogén térfogatát mértem meg. A Jäger-cső levegőtartalmából származó korrekciókat beszámítva, a gáz tényleges %-os összetételét kaptam meg.

* * *

A kísérlethez használt eocén szén összetétele a következő volt:

| | |
|--------------|--------|
| Nedvesség | 9,35 % |
| Hamu | 7,87 |
| Összes kén | 3,97 |
| Éghető kén | 3,58 |
| Hamukén | 0,39 |
| C | 59,68 |
| H_2 | 5,35 |
| N_2 | 0,96 |
| O_2 | 14,22 |

A felhasznált gyapot dr. Bruns szerint 3 atmoszféra nyomáson híg lúggal zsírtalanított kereskedelmi árú, összetételét a következőnek találtam:

| | |
|--------------|--------|
| Nedvesség | 5,60 % |
| Hamu | 0,15 |
| C | 41,75 |
| H_2 | 6,00 |
| O_2 | 46,50 |

Katalizátorként Merck-féle MoO_3 -t használtam. A hidrogén pedig a kereskedelmi forgalomban levő 98,5% hidrogéntartalmú, nitrogén és szénoxiddal szennyezett gáz volt.

Az első kísérleteket ezzel a két anyaggal, nem olyan nyomáson és hőmérsékleten végeztem, ahol az optimális eredményt érhettem volna el (szénnel 100 atmoszféra kezdeti nyomás, 480° , Dr. Varga: Brennst. Chemie, 1928. 17. füzet), hanem úgy, hogy nagy roncsolódás ne mutatkozzék, a feltárás aránylag jó legyen és főként a különbségek legyenek jól észlelhetők.

Feltáródásnak, a szénnek folyósterméké vagy benzolban oldódó, szénhidrogénekké való átalakulását nevezem.

2% MoO_3 jelenlétében, oldószer nélkül, 80 atmoszféra kezdeti hidrogénnyomással, 460° -on hidrogéneztem a szenet és a gyapotot. A kezdeti 80 atmoszféra 460° -on 210, illetve 278 atmoszférára növekedett, ami a hőmérséklet következtében előálló nyomásnövekedés és

a hidrogénfogyasztás folytán előálló nyomáscsökkenés eredője, hozzáadva a keletkezett új gázalakú termékek nyomását és a folyós részek tenzióját. A szén hidrogénezésekor leolvasott nyomás nagyjából egyezik a gáztörvényekből számított értékkel. A gyapotnál kapott nagy eltérés nagy elváltozások eredménye. Általában a végnyomás előre indikálni szokta a változás nagyságát. A 460°-on észlelt kis nyomás okvetlen nagy hidrogénfogyasztásra és kevés új gázalakú termék keletkezésére engedett következtetni.

200 g gyapot és szén, 2% MoO_3 jelenlétében, oldószer nélkül végzett hidrogénezése a következőképen alakult:

1. táblázat.

| | Szén | | Gyapot | |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|
| | g | % | g | % |
| Összes folyadék | 98,0 | 47,4 | 78,0 | 37,4 |
| Összes olaj | 63,0 | 30,4 | 0,0 | 0,0 |
| Víz | 35,0 | 16,9 | 78,0 | 37,4 |
| Maradék | 46,0 | 22,2 | 61,0 | 29,2 |
| CO_2 | 17,4 | 8,4 | 37,8 | 18,1 |
| CH_4 | 18,6 | 9,0 | 19,8 | 9,5 |
| Kénhidrogén | 7,8 | 3,8 | 4,3 | 2,6 |
| Veszteség | 19,1 | 9,3 | 7,7 | 3,2 |
| Összesen | 206,9 | 100,0 | 208,6 | 100,0 |

Gyapot mellé, a szénhez teljesen hasonló körülmények között való hidrogénezés végrehajtása végett ként adagoltam.

Gyapotnál az MoO_3 jelenléte a jó beporzás mellett is kétséges, mert olyan bensőséges érintkezést, mint ami a finoman porított szénnel való elkeverés folytán előállott, nem tudtam létesíteni. A keletkezett termékek közötti lényeges különbség mégsem csak a katalizátorral való érintkezésre vezethető vissza, hanem elsősorban az eltérő kémiai összetételre. Gyapotnál a nagy oxigéntartalom mellett nagyobb hátrány az, hogy hiányoznak belőle azok a magas forráspontú bitumenek, amelyek a szénnél mint sajátmaga termelte oldószerek szerepelnek. A gyapot alacsony hőmérsékleten történő lepárolásakor Fischer szerint 6,1% kátrányszerű termék keletkezik. (Ges. Abh. 3. 290.) Hidrogénezéskor az 1. számú táblázat adatai szerint a gyapotból nem keletkezett semmiféle olajszerű termék.

A gyapot alacsony hőmérsékleten történő lepárolásánál keletkező kátrány a hidrogénezésnél gázalakú terméké alakul. Az összes gázalakú termék 27,6%, ez az érték közel megfelel a Fischer adataiból vett 21,9% gáz és 6,1% kátrány, 28,0% összegnek. Lepároláskor a keletkezett gázok és a vízgőz magukkal vitték a képződött kátrányt, további bomlás nem történhetett, hidrogénezésnél azonban az alacsonyabb hőmérsékleten keletkezett kátrányok ki voltak téve a maximális 460°-os hőmérsékletnek, minek következtében elbomlottak.

Az 1. számú táblázat adataihoz még a következőket kell hozzáfűzni: A szénnél a „maradék” rovatban szereplő értékeket a következőképen nyertem. Hidrogénezés után sűrű, kátrányszerű, nehezen folyó, koksodarabokat tartalmazó termék keletkezett, amelyet leszűrni

nem lehetett, csupán a különvált víztől elválasztani. A visszamaradt koksos kátrányt 250 cm³ benzollal felhígítottam és félórai forralás után leszűrtem. A szilárd részekkel még kétszer megismételtem ezt az eljárást. Az utolsó szűrés után egy óráig 110⁰-on szárítva lemértem a benzolban nem oldódó részt. Ebből az értékből levonva a 2% hozzáadott katalizátormennyiséget (4 g), kaptam a rovatban szereplő értéket.

A CO₂ értékek a keletkezett széndioxid és szénmonoxid összegét tüntetik fel. Ez azért engedhető meg, mert a szénmonoxid a keletkezett széndioxid mennyiségének mindig csak igen kis hányada volt.

A gyapot oxigéntartalmának 28,2%-a széndioxid alakban távozik a hidrogénezéskor. Érdekes, hogy a visszamaradt koksx oxigéntartalma igen csekély, a fennmaradó oxigénmennyiség többi része főleg vízzé alakul át.

Metánra mindkét anyagnál körülbelül ugyanazt a mennyiséget kaptam. Sőt nemcsak a mennyiség, hanem minőség szempontjából is egészen hasonlóak a gázalakú szénhidrogének analitikai eredményei. A szénnél keletkezett gázok „szénzáma” 1,9, gyapotnál 1,8 volt. A szénzám a gázalakú szénhidrogének elégetésekor keletkezett széndioxid térfogatának az eredeti gáztérfogatra vonatkoztatott aránya. Minél nagyobb, annál több nagy molekulásúlyú szénhidrogént tartalmaz a gáz.

A gázok között telítetlen szénhidrogént nem találtam.

Szénnél a táblázat kénhidrogén rovata, az éghető kénből keletkezett kénhidrogént tartalmazza. Gyapotnál ez az érték a hozzáadagolt kénmennyiségből keletkezett kénhidrogénnek felel meg.

A táblázat veszteség rovata a bemért szén és a fogyasztott hidrogén összegből számított és a meghatározott keletkezett termék közötti különbséget mutatja.

Szénnél sűrű, ragadós, kátrányra emlékeztető, nehezen mozgó folyadék keletkezett, amit csak úgy lehet az autoklávból kiszedni, ha az autokláv faláról az odasült koksszal együtt kaparóval távolítottam el. A kiürítésnek ez a módja természetesen nem lehet tökéletes és a veszteség annál nagyobb, minél sűrűbb a keletkezett termék, mert annál több marad az autokláv falára tapadva.

Gyapotnál a keletkezett finom korom nem ragadt az autokláv falához, a vízből is csak annyi volt a veszteség, amennyi kiöntéskor a falat megnedvesítette, azért jobb a kitermelés.

A százalékok kiszámításával kapcsolatban azt kell megemlítenem, hogy a keletkezett termékeket a bemért anyag és a fogyasztott hidrogén összegére vonatkoztattam. Szénnél a hidrogénfogyasztás az összes bemért anyagra 77,6 liter, azaz 6,9, gyapotnál 51,8 liter, azaz 4,6 g volt.

Gyapotnál a szén és hidrogén összeghez még hozzájön a 2% kén is (4 g). A katalizátor a százalékok kiszámításakor figyelmen kívül hagyható, tekintve, hogy a „maradék”-ból az ennek megfelelő súlymennyiséget levontam.

A 460⁰-on 2% MoO₃ jelenlétében, 80 atmoszféra kezdeti nyomású gázzal végrehajtott hidrogénezésnél a következőket állapíthatjuk meg: Az olajkitermelés rossz, sok a feltáratlan maradék, kevés a fogyasztott hidrogén. Oldószer jelenléte nélkül tehát az eredmények nem kielégítőek.

* * *

A további kísérleteknél 300 cm³ trikrezol, illetve 300 cm³ kaliforniai származású gázolaj jelenlétében végeztem a hidrogénezést. A szénen és gyapoton kívül egy harmadik összehasonlításra szolgáló anyagot, bükkfa fűrészport használtam még fel, amelyet előzőleg 140°-on a nedvességtől lehetőleg megszabadítottam.

Fánál azért kellett szárított anyaggal dolgozni, mert nedves állapotban való feldolgozáskor olyan nagy végnyomásokat kaptam (340 atmoszféra), amelyek a szén és gyapot kísérleti körülményeitől nagyon eltértek, azonkívül az elővigyázati szempontok is megkívánták a végnyomás csökkentését. A kísérletekhez felhasznált szárított fa elemzési adatai a következők:

| | |
|----------------|--------|
| Nedvesség | 1,20 % |
| Hamu | 3,88 |
| C | 59,71 |
| H ₂ | 6,22 |
| N ₂ | 0,41 |
| O ₂ | 28,58 |

A magas hamutartalom a fűrészporhoz keveredett homoktól származik. A fűrészport fadaraboktól megszitálva használtam fel.

Az oldószerül használt krezol és kaliforniai gázolaj vizsgálati adatai a következők:

A *krezol* technikai termék, 14%-os nátriumhidroxidban maradék nélkül oldódik, különböző krezolok keveréke, csekély kénszennyezést tartalmaz.

| | |
|-------------|-------|
| Víztartalom | 1,0 % |
| Fajsúly | 1,033 |

Desztilláció

kezdődik 180°-on.

| | |
|--------------|-------------|
| 190°-ig forr | 5,0 térf. % |
| 195 " | 15,0 " |
| 196 " | 40,0 " |
| 197 " | 50,0 " |
| 198 " | 70,0 " |
| 199,5 " | 80,0 " |
| 202 " | 90,0 " |
| 208 " | 98,0 " |

A *gázolaj* magasabb forráspontú, főként paraffin szénhidrogének keverékéből áll.

| | |
|---------|-------|
| Fajsúly | 0,922 |
|---------|-------|

Desztilláció

indul 260°-on.

| | | | |
|--------------|-------------|--------------|--------------|
| 270°-ig forr | 3,0 térf. % | 320°-ig forr | 51,0 térf. % |
| 280 " | 5,0 " | 330 " | 65,0 " |
| 290 " | 10,0 " | 340 " | 74,0 " |
| 300 " | 21,0 " | 350 " | 80,0 " |
| 310 " | 37,0 " | 360 " | 88,0 " |

* * *

A 2. számú táblázat 200 g szénnek, gyapotnak és fának 300 cm³ krezol jelenlétében végzett hidrogénezésekor, a keletkezett termékek adatait foglalja össze. Gyapotnál és fánál 2% ként is adagoltam a MoO₃ mellé, a szénhez teljesen hasonló körülmények előidézésére.

2. táblázat.

| Keletkezett g | Víz | Olaj | Maradék | CH ₄ | CO ₂ |
|---------------|-----|------|---------|-----------------|-----------------|
| Szénből | 62 | 338 | 28 | 22,2 | 11,4 |
| Gyapotból | 104 | 310 | 10 | 44,6 | 26,3 |
| Fából | 85 | 302 | 18 | 61,2 | 26,0 |

A keletkezett termékeknek a „maradék” rovatban feltüntetett mennyisége mindenütt egyenlő a hamu és a hozzáadott katalizátor súlyának összegével, tehát a feltáródás tökéletes volt. Az átalakult termékek közül az olajos rész adatait a hidrogénfogyasztással együtt a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat.

| | Szén | Gyapot | Fa |
|------------------------------------|-------|--------|-------|
| Hidrogénfogyasztás liter | 139,7 | 164,0 | 149,5 |
| Hidrogénfogyasztás g | 12,5 | 14,7 | 13,4 |
| Olaj krezoltartalma térf. % | 50,0 | 73,6 | 75,5 |
| Olaj fajsúlya | 0,968 | 0,999 | 0,987 |
| <i>Olaj desztillációja térf. %</i> | | | |
| 180°-ig forr | 30,7 | 17,5 | 20,8 |
| 220 " | 80,6 | 91,0 | 93,0 |
| 350 " | 91,7 | 98,8 | 100,0 |
| Szurok | 0,3 | 2,0 | 0,0 |

A 2. táblázatból látható, hogy a keletkezett olajmennyiség szén, gyapot, fa sorrendjében csökken. A 3. táblázatból viszont kitűnik, hogy a keletkezett termékek az említett sorrend szerint alacsonyabb forráspontúak is. Gyapot és fából sok gázalakú termék keletkezett a folyós rovására, ami nagy pyrogén bomlást jelent, azaz magas hőmérsékletre vall. A fogyasztott hidrogén szénnél a bemért 217,0 normál-liternek 64,3%-a, gyapotnál 221,4 liternek 74,2%-a és fánál a 214,1 liternek 70,0%-a. Szénnél és gyapotnál a fogyasztott hidrogénmennyiség a krezol nélkül végzett kísérletek eredményeivel összehasonlítva, igen nagy többletet mutat. A 4,6, illetve 6,8 g hidrogénnel szemben itt a szén 12,5, a gyapot pedig 14,7 g hidrogént fogyaszt, ami a termékekben látható különbséget is eredményez.

A fának kisebb hidrogénfogyasztás ellenére is jobb a hidrogéneződése, mint a gyapotnak. Ez az alacsonyabb oxigéntartalomnak köszönhető, amely a keletkezett CO₂ mennyiségek egyenlősége révén a vízmennyiség csökkenésében is mutatkozik.

A szénből keletkezett olaj 8,3% szuroktartalma a szén nehezen hidrogénezhető voltára vall.

A szén mellett levő krezol 50%-nyi mennyisége semleges olajjá alakul át. A krezol átalakulási termékeinek köszönhető az a megté-

vesztőnek látszó adat, hogy a jobban hidrogéneződött fa és gyapot olaja sem tartalmaz annyi 180°-ig forró párlatot, mint a széné. Gyapotnál és fánál az olajos részek fajsúlya a hidrogénezés mértékével egyező irányú változást mutat, szénnél azonban a krezol átalakulási termékei, a nagy szuroktartalom ellenére is, lecsökkentik a fajsúlyt.

A 2. és a 3. táblázatban foglalt kísérletsorozat eredményeiből megállapíthatjuk tehát, hogy a szén, gyapot és a fa közül, krezol és kénhidrogén jelenlétében, legkönnyebben a fa, majd a gyapot, legrosszabbul pedig a szén hidrogéneződik. Gyapot és fánál nagy a veszteség, a sok szénsav és az erélyes hidrogénezés következtében keletkezett sok metán miatt. A feltáródás mindegyiknél tökéletes, C tartalmú maradék nincs.

Az 1. táblázat értékeit összehasonlítva a krezol jelenlétében végzett feltárás adataival (2. és 3. táblázat), a krezol jelenléte által előidézett hatásként a széntartalmú maradék hiányát és a szénsavmennyiség csökkenését észlelhetjük. Hogy a sok gázalmazállapotú szénhidrogén a nagyobb fokú hidrogéneződés vagy pedig a krezol bomlásának a terméke-e, azt határozottan megállapítani nem lehet. E folyóiratban (1934. 5—8. füz.) megjelent munkám alapján — ahol krezol hidrogénezéssel is foglalkoztam — indokolt az a feltevés, hogy a szénnél keletkezett gázalakú szénhidrogén többlet a krezol bomlásának a következménye. A 3. táblázatban a szénből keletkezett olaj desztillációjánál feltüntetett, 180°-ig forró 30,7% termék $\frac{1}{3}$ része, azaz 10% 100° alatt forr. Ennek az összes termékből körülbelül 33 g-nak kiadódó résznek nagy százaléka benzol, amelynek krezolból való keletkezésekor tekintélyes mennyiségű metán szabadult fel.

Gyapotnál a sok, alacsony szénszámú metánhomológ a cellulóze $C_6H_{10}O_5$ elemi alkotórészének könnyű szétesésével magyarázható. Fánál a cellulóze mellett még a lignin methoxilsoportjának lehasonlása is szolgáltat hatékony hidrogénezéskor metánt.

A 4. és 5. táblázat a már említett *gázolaj* jelenlétében szénnel és gyapottal végzett kísérletek adatait foglalja össze.

4. táblázat.

| Keletkezett g | Víz | Olaj | Maradék | CH ₄ | CO ₂ |
|---------------|-----|------|---------|-----------------|-----------------|
| Szén | 38 | 290 | 28 + 4 | 74,6 | 22,6 |
| Gyapot | 95 | 210 | 10 + 18 | 79,8 | 43,5 |

Tekintve, hogy oldódáskor a feloldott anyag mennyisége az oldószer térfogatával arányos, hogy a krezollal összehasonlítható eredményeket kapjak, vele egyenlő térfogatú gázolajat használtam, 300 cm³-t, melynek súlya 276,6 g volt. Gyapotnál itt is 2% ként adtam a MoO₃ mellé.

A 4. táblázat a 2. táblázattal sok hasonlóságot mutat. Krezol jelenlétében a szén és a gyapot között nincsenek nagy hidrogéneződési különbségek és csak a szurok mennyisége juttatja kifejezésre a szén rosszabb átalakulását. Gázolaj jelenlétében a benzolban oldhatatlan maradékot és az összes olajmennyiséget nézve, a szén határo-

zottan kedvezőbb értékkel szerepel. Mindkettőnél kevés a keletkezett olaj, annál több azonban a CO_2 és a CH_4 . A metán mennyiségének a növekedéséhez nagyon hozzájárult a gázolaj hidrogéneződése révén keletkezett termék.

5. táblázat.

| | Szén | Gyapot |
|------------------------|-------|--------|
| Fogyott hidrogén liter | 108,2 | 127,4 |
| Fogyott hidrogén gramm | 9,7 | 11,4 |
| Olaj fajsúlya | 0,906 | 0,885 |

Desztilláció.

| | | |
|----------------------|------|------|
| 180°-ig forr térf. % | 35,0 | 42,0 |
| 220 " | 46,0 | 53,0 |
| 260 " | 60,0 | 65,0 |
| 350 " | 87,0 | 89,5 |
| Szurok | 13,0 | 10,5 |

Gyapotnál a nagyobb feltáratlan maradék ellenére is alacsonyabb molekulaszámú szénhidrogének keletkeznek, mint a szénél, amit a keletkezett olaj fajsúlyából és desztillációjából, azonkívül a szurok mennyiségéből láthatunk.

A szénél és gyapotnál visszamaradt, benzolban oldhatatlan széntartalmú maradék, valamint a keletkezett nagy metán és széndioxid mennyiség azt mutatja, hogy a főként csak paraffin szénhidrogéneket tartalmazó gázolaj hidrogénezésekor nem alkalmazható eredményesen jó feltárás előidézésére.

A keletkezett nagy mennyiségű gázhalmazállapotú szénhidrogén mennyiség egy része csak gázolajból keletkezett hidrogéneződési termék lehet.

Az 5. táblázat desztillációs értékeiből a szuroktartalom csak relatív tájékoztatást nyújt, mivel a gázolaj kiinduláskor 20% 350° felett forró részt tartalmazott. Valószínű, hogy az átalakulás után jelenlevő 350° felett forró rész nem teljesen a szén vagy gyapot átalakulási terméke, hanem az és a gázolaj maradékának bizonyos arány szerint való keveréke.

Az eddig közölt kísérletsorozatok között a hidrogénezés minőségét véve alapul, a következő sorrendet állapíthatjuk meg: Legjobb a feltárodás krezzollal 2% kén jelenlétében, kevésbé jó a főként csak paraffin szénhidrogéneket tartalmazó magas forráspontú ásványolaj alkalmazásakor és legkevésbé az oldószerek teljes mellőzésekor. Az oldószer távollétében történő hidrogénezésre jellemző, hogy míg az oldószer jelenlétében aránylag jobban hidrogéneződő gyapotból olaj nem keletkezik, addig a kevésbé könnyen hidrogéneződő szénből kapunk olajos terméket. Ez a jelenség csak úgy magyarázható meg, hogy a gyapot hidrogén jelenlétében történő száraz lepárolásakor, mikor nincs jelen oldószer, olyan termékek keletkeznek, amelyek később, nagyobb hőmérsékleten gázzá bomlanak el és így nem tudják a gyapotot a kokszolódástól megvédeni. Szénél az ugyanilyen körülmények között lejátszódó lepárlás termékei magas forráspontúak, nem

bomlanak el könnyen, a szénport átítatják és olyan védőhatást fejtenek ki, hogyha a teljes feltáródást nem is, de olajos rész keletkezését lehetővé teszik.

Szénnél tehát oldószer hozzáadása nélkül a szén maga termelte kátrányok pótolják a feltáródáshoz okvetlen szükséges oldószer hiányát.

Az oldószerek, az anyagi minőségtől függetlenül a feltáródást kétféleképpen befolyásolják. Egyes részeket oldanak, miáltal ezekhez a hidrogén jobban hozzáférhetővé válik, azonkívül a részecskék benedvesítésével a koksizálódást megakadályozzák.

* * *

Az oldószerek hatásával együtt a fa és a gyapot hidrogénezésekor a kén hozzáadás hatását is megvizsgáltam. Ezt szénnél a szenek kén tartalma miatt nem tehetjük meg.

Az erre vonatkozó kísérletek adatait a 6. táblázat tartalmazza. A kísérletek végrehajtásakor állandóként 300 cm³ krezol, 2% MoO₃, 80 atmoszféra kezdeti nyomású hidrogén és 460°-os végső hőmérséklet szerepeltek. Változóként a 0,0%, illetve 2,0% kén szerepelt. A feltárásban nagy különbségeket idéz elő a kén jelenléte. Kén nélkül sokkal kedvezőtlenebb a feltárás, mint kénnel, több a nagy molekulású szénhidrogén.

6. táblázat.

| Kén % | Gyapot | | Fa | |
|------------------------|--------|-------|-------|-------|
| | 0,0 | 2,0 | 0,0 | 2,0 |
| Olaj g | 307 | 310 | 292 | 302 |
| Víz g | 87 | 104 | 72 | 85 |
| Maradék g | 32 | 10 | 46 | 18 |
| CO ₂ g | 36,5 | 26,3 | 38,6 | 26,0 |
| CH ₄ g | 20,9 | 44,6 | 23,0 | 61,2 |
| Szénszám | 1,0 | 2,2 | 1,3 | 1,9 |
| Fogyott hidrogén liter | 85,0 | 164,0 | 61,0 | 149,5 |
| Fogyott hidrogén g | 7,7 | 14,6 | 6,0 | 13,3 |
| Olaj fajsúlya | 1,031 | 0,999 | 1,027 | 0,987 |
| Olaj krezoltartalma | 71,8 | 73,6 | 68,5 | 75,5 |
| <i>Desztilláció.</i> | | | | |
| 180°-ig forr térf. % | 11,8 | 17,5 | 8,2 | 20,8 |
| 220 " | 82,2 | 91,0 | 83,5 | 93,0 |
| 350 " | 89,5 | 98,0 | 93,5 | 100,0 |
| Szurok | 10,5 | 2,0 | 6,5 | 0,0 |

Részletesebb vizsgálat tárgyává téve az egyes adatokat, az olaj mennyisége kén jelenlétében kissé növekszik. Sokkal figyelemreméltóbb azonban a maradékrészben a gázalakú termék mennyiségében és az olaj minőségében beállott változás.

Gyapot kén nélkül 22 g, fa 28 g feltáratlan hamu- és katalizátormentes maradékot ad, ami az eredeti 200 g anyagra vonatkoztatva 11%, illetve 14%-nak felel meg. Ugyancsak kevésbé jó hatást észlelünk a CO₂ mennyiségét vizsgálva.

Kén jelenlétében a metánhomológok mennyiségének növekedése a gázban több összetevőnek a következménye. A víz súlyszaporulata és a CO_2 mennyiségének a csökkenése arra mutat, hogy a kisebb oxigéntartalmú végtermék nemcsak a krezol, hanem a krezol és kén közös hatásának az eredménye. A gyapotnak és fának egyes molekulasoportjai, amelyek a kén nélkül való hidrogénezéskor CO_2 -vé alakultak, kén jelenlétében az oxigént vízképződés mellett adták le. Ugyancsak vízkilépés mellett alacsonyabb molekulásúlyú szénhidrogének keletkeztek a szurokból is.

A kén nélkül végzett kísérletek 350° felett forró desztillációs maradékát megelemezve, fánál $4,70\%$, gyapotnál $4,80\%$ oxigéntartalmat találtam. Fánál ebből az oxigéntartalomból kén jelenlétében víz képződött, gyapotnál ugyanilyen $\%$ -os összetételű szurkot tételezve fel, a szurok mennyiségének a csökkenése következtében az oxigénnek legalább 80% -a alakult szintén vízzé. A vízmennyiségnek a növekedése és a hidrogénfogyasztás nagy mértékben való emelkedése igazolja ezt. Kén hozzáadásakor sok gázalakú szénhidrogén keletkezett. A nagy metánképződés több tényezőre vezethető vissza. Láttuk már, hogy kén jelenlétében kevesebb a széndioxid, a hiányzó mennyiség valószínűleg metánná alakult, mert kevésbbé tételezhetjük fel, hogy belőle nagyobb molekulásúlyú termékek keletkezésére nyílt volna alkalom. Ha a kénnel és kén nélkül végzett kísérletek szénsav mennyiségei között levő különbséget metánná számítjuk át és ezt a kénnel végzett kísérletnél keletkezett metánmennyiséghez adjuk hozzá, a kísérleti adatnál alacsonyabb értéket kapunk. A kén még más részekből is alakított tehát gázalakú szénhidrogéneket. Az eredeti literben kapott értékeket hasonlítva össze, az eltérések kisebbek lesznek, mert a súlyra történt átszámításkor a gázok sűrűségében beállott változás a különbségek fokozottabb mértékben való növekedését eredményezte.

A sűrűségben beállott változásokra a „szénszám” adataiból következtethetünk. Míg kén nélkül gyapotnál a szénszám $1,8$, azaz a metán-sor első és második tagja alkotja a gáz főrésztét, addig kénnél a $2,2$ szénszám az etán feletti szénhidrogének nagyobb mennyiségére mutat. Ezek az átlagértékek azonban arra is engednek következtetni, hogy alacsonyán forró, folyós szénhidrogének gőzei is keveredhettek a gázhoz, amelyeknek kis mennyisége a szénszámban már nagy változást idézett elő. Magas szénszám a folyós termékben levő alacsony forráspontú termékekre enged következtetni vagy fordítva, az olaj alacsony forráspont kezdetéből magas szénszámot várhatunk a hozzátartozó gáznál. Ez természetes is, hiszen egy összetartozó és átmenet nélkül egymásba folyó terméksorozatot voltunk kénytelenek a fizikai körülmények megváltozása miatt egymástól különválasztva megvizsgálni. A fa hidrogénezésénél kapott termékben a forrás kezdete a kénhozzáadás következtében 98° -ról 80° -ra, gyapotnál 85° -ról 82° -ra csökkent.

A gázban levő szénhidrogéntöbbség a kén, illetve a kénhidrogén nagy molekulákat szétroncsoló hatásának is a következménye. Ennek köszönhető az, hogy fánál teljesen, gyapotnál pedig nagyrészt eltűnt a szurok és növekedett az alacsony forráspontú részek mennyisége.

Érdekes még, hogy a kén jelenléte az oldószerként szereplő krezolt kiméli, mert a szén erőlyesebb szétroncsolódása következtében lecsökkent hidrogénnyomás nem tud a krezolra olyan erős hidrogénező hatást kifejteni.

A kén tehát a nagy molekulák bontásán keresztül, nagyobb hidrogénfogyasztás által, oxigénmentes, *alacsony forráspontú termékek keletkezését segíti elő és teljes feltáródást eredményez.*

A cellulóze felépítéséről ismeretes, hogy kolloid méretű molekulákból áll és az alkotó glukozerészek struktúrkémiai szempontból teljesen egyenértékűek. Azt várhatnók tehát, hogy belőlük hidrogénezéskor egymáshoz teljesen hasonló molekulák keletkeznek. Azonban nem ez történik, hanem különböző, az elemi részeket sokszorosan felülmúló nagyságú molekulák képződnek.

A kén nélkül végzett hidrogénezés a láncban összekötő szerepet játszó oxigén egy részének CO_2 vagy vízzé való alakításával a megmaradt részeket összekapcsolva, közel 5% oxigéntartalmú szurok keletkezését teszi lehetővé. Kén jelenléte az oxigén nagyobb arányú eltávolítása és a szakadási helyek hidrogénnel való kitöltése által nem ad alkalmat olyan nagy mennyiségű oxigéntartalmú termék keletkezésére. A szakadási helyek hidrogénnel telítve nagyrészt a keletkezett új molekulák végső szénatomává válnak. Ügylátszik kén jelenlétében a gyapot CH_2OH csoportja könnyebben leszakad és hidrogéneződve belőle keletkezik a sok metán. A szénsav képződésre a két oxigénhez kapcsolódó szénatom látszik legalkalmasabbnak és valószínű, a széndioxid ebből is képződik, kén jelenlétében a már említett kisebb mennyiségben.

Ez a pár lehetőség azonban közel sem meríti ki a lehetséges reakciók kis hányadát sem, mert az, hogy hidrogéneződéskor a szakadás a nagy cellulóze molekula melyik részén történt, milyen molekulacsoportok lehasadása közben és hogy a keletkezett termékek közül melyek vannak olyan reakcióképes állapotban, hogy polimerizálódhatnak, mind ismeretlen, csupán csak a végtermékben már jelenlevő reakciótermék kész molekulacsoportjait ismerhetjük meg.

Habár a gyapot kémiaiilag egységes anyag, hidrogénezéskor mégis különböző forráspontú termékeket ad, még kevésbé várható tehát, hogy fából vagy szénből egységes termék keletkezzen.

Hydrierung kohlenstoffhaltiger Stoffe in Gegenwart von Lösungsmitteln.

Es wurde eine Eozen-Kohle, Baumwolle und Buchenholz der Hochdruckhydrierung unterworfen um aus den Reaktionsprodukten auf den Verlauf der Hydrierung ohne Lösungsmittel und in Gegenwart von Trikesol resp. Gasöl Anschluss zu bekommen. Die Versuche wurden mit 80 Atü. Anfangsdruck bei 460° durchgeführt. Es zeigte sich, dass Baumwolle ohne Lösungsmittel nicht hydriert wird, Kohle in geringem Maasse. Unter Anwendung von Lösungsmitteln ist die Hydrierung besser.

Schliesslich wurden Hydrierungs-Versuche unter Zugabe von Schwefel durchgeführt, womit die Ergebnisse bedeutend vorteilhafter ausfallen.

Aus Baumwolle und Holz entsteht relativ viel Gas und Teer.

A. Bognár.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefeleenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környéki Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

404
A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1936. ÁPRILIS—SZEPTEMBER

XLII. ÉVFOLYAM. 4—9. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1936

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| <i>Szabó Zoltán:</i> Az elektrolitoldatok entropiájáról | 49 |
| — Über die Entropie der Elektrolytlösungen | 54 |
| <i>Brummer Ernő:</i> Fényérzékeny emulzió előállítása napfényen | 55 |
| — Apparat zur Herstellung von lichtempfindlichen Emulsionen bei Tageslicht | 56 |
| <i>Tóth Géza:</i> Az élesztő-sejthártya polysaccharidjának enzimatiszus elő- állítása | 56 |
| — Isolierung des Hefemembran-Polysaccharides auf enzyna- tischem Wege | 60 |
| <i>Pólya János:</i> Hadigázok oldatainak abszorpciós spektrumai | 60 |
| — Spectres d'absorption des solutions des gaz de guerre | 66 |
| <i>Szarvas Pál:</i> A higany elektrokémiai viselkedése „idegen-ionos“ olda- tokban | 66 |
| — Elektrochemisches Verhalten des Quecksilbers in „fremd- ionigen“ Lösungen | 81 |
| <i>Ifj. Bruckner Győző:</i> α -Aryl- β -amino- és β -hidroxilaminopropanolok új szintézise | 82 |
| — Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Amino-propanolen | 97 |
| <i>Erdey-Grúz Tibor:</i> Ezüst kristályok elektrolitos növekedéséről | 98 |
| <i>Goll György és Bakos Tibor:</i> Az ezüstsulfid kristályos szerkezetének röntgenografikus vizsgálata | 110 |
| — Über die Struktur des Silbersulfids | 116 |
| <i>Bitskei József:</i> A cukor jodometriás meghatározása | 116 |
| — Über die jodometrische Bestimmung des Zuckers | 124 |
| <i>Vavrinecz Gábor:</i> A szaccharóz kristálytani vizsgálata, V. | 124 |
| — Kristallographische Untersuchung der Saccharose, V. | 138 |
| Jelentés a szakosztály 279., 280., 281., 282. és 283. üléseiről | 139 |

Az elektrolitoldatok entropiájáról.

Szabó Zoltán-tól (Szeged).

Érk. 1936. II. 6.

A kémiai reakciók legfontosabb jellemző adata a szabad energia megváltozása a reakció alatt. A szabad energiaváltozás azonban nem mérhető meg közvetlenül minden reakciónál (galván elemek), hanem egyéb termokémiai adatokból számítható. Pl. a reakcióhőből. Ehhez azonban szükséges a *Nernst*-féle főtétel igénybevétele. Ezen főtétel, mint azt az eddigi vizsgálatok kiderítették, korlátozott érvényességű, a gyakorlati szempontból fontos esetre, az oldatokra nehézkesen alkalmazható.

A szabad energia meghatározására vonatkozó másik eljárás a *Nernst*-féle közelítő képletekkel történik. Mindezek a szakirodalomban részletesen vannak tárgyalva. (Handbuch der Physik. X. kötet.)

Ismeretes, hogy a reakcióhő (H), entropia (S) és a szabad energia (F) között fennáll a következő összefüggés:

$$H - TS = F$$

illetve

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta F$$

hol T az abszolút hőmérséklet.

Ezen egyenlet módot nyújt a szabad energiának a reakcióhőből való kiszámítására, ha az entropiaváltozás a reakció folyamán ismeretes. Ezt az eljárást a szabad energiaváltozások kutatásánál többször igénybe is vették.¹ Azonban oldatokban lefolyó reakcióknál nem alkalmazhatták, mert ismeretlen volt az oldatok, illetve az oldott anyagok entropiaváltozása. Amennyiben tehát az oldatban lefolyó reakcióknál fellépő szabad energiaváltozást a fenti összefüggés alapján akarjuk számításba venni, akkor előbb az oldatok entropiájával kell foglalkoznunk.

Gibson, *Parks* és *Latimer*² az etil- és propilalkohol elegy hőkapacitása és a tiszta alkotórészek hőkapacitása közötti különbséget vizsgálták 87°—300° K között. Mérési tartományuk azonban olyan volt, hogy biztos következtetésre nem lehetett jutni.

Hasonló vizsgálatokat végzett víz-glicerin elegyeiken *Simon*,³ aki méréseit 90° K-ig kiterjesztette. Méréseiből kitűnt, hogy az oldatok

¹ *Lewis—Randall*: Thermodynamik. Wien. 1927.

² *G. E. Gibson, G. S. Parks, V. M. Latimer*: Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 1542. 1920.

³ *F. Simon, és F. Lange*: Zs. f. Physik. 38. 227. 1926.

Igen kis nyomásoknál az illékonyság a nyomáshoz asszimptotikusan közeledik.

Ha két fázis egymással egyensúlyban van, akkor a komponensek illékonysága a két fázisban ugyanaz. Ha tehát a szilárd vagy folyékony anyag a gőzével egyensúlyban van, és a gőz követi a gáztörvényt, akkor a gőznyomás az illékonysággal egyenlő és ez a szilárd, vagy folyékony fázis illékonyságának is mértéke.

Célszerűségi okokból az illékonyságok viszonyát mint új fogalmat definiáljuk.⁶ Ez az aktivitás. Azon illékonyság, melyre a többi értékeket vonatkoztatjuk, az alap vagy normál állapotot képviseli. Itt az aktivitás definíciószerűen az egységgel egyenlő.

$$a = \frac{f}{f_0} ; F - F^0 = RT \ln a \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

Az aktivitás elektroliteknel az iónaktivitások szorzatából tevődik össze. A középaktivitás az iónaktivitások mértani közepe. Az aktivitás és a moláris koncentráció közötti viszonyt az aktivitási koefficiens szabja meg.

$$a = a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2 \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}} \quad 9. \quad \text{hol } \nu = \nu_+ + \nu_-$$

Az ideális gázkeverékek entropiáját, mint a T , p_i és n_i függvényét (hol p_i a gáz parciális nyomása, n_i a molszám)

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

egyenlet alapján számoljuk. A differenciálok csak a T és p_i változásaira vonatkoznak, a molszám változására nem. Ebből az i gáz entropiája, mikor az egyedül tölti be a teret,⁷

$$S_i = M_i \left(\frac{C_{v_i}}{m_i} \ln T + \frac{R}{m_i} \ln v_i + k_i \right) \quad . \quad . \quad 11.$$

hol M_i a gáz mennyisége, m_i a molekulasúlya, k_i integrációs állandó. Figyelembe véve, hogy

$$\nu = \frac{R}{m} \frac{T}{P}, \quad n = \frac{M}{m} \quad \text{és} \quad C_v + R = C_p$$

lesz

$$S_i = n_i (C_{p_i} \ln T - R \ln p_i + k_i) \quad . \quad . \quad 12.$$

hol a $\ln R/m_i$ tagot az állandóba beolvasztottuk.

A Gibbs-féle tétel szerint a gázkeverék entropiája egyenlő az összetevő gázok azon entropiáinak összegével, mely entropiákkal minden egyes gáz az illető hőmérsékleten birna abban az esetben, ha a keverék által elfoglalt térfogatot egyedül töltené be.

⁶ U. o. 216. o.

⁷ M. Planck: Thermodynamik. 9. Aufl. Berlin, 1930. 98. o.

A keverék entropiája lesz tehát a fenti (12.) entropiák összege.

$$S = \sum n_i (C_{pi} \ln T - R \ln p_i + k_i) \quad . \quad . \quad 13.$$

Ha a parciális nyomásokat a totális nyomással és a koncentrációkkal fejezzük ki: $p_i = c_i p$

$$S = \sum n_i (C_{pi} \ln T - R \ln (c_i p) + k_i) \quad . \quad . \quad 14.$$

Ezen törvényszerűség ideális oldatokra is érvényes, ha p_i az i anyag parciális gőznyomását jelenti az ideális oldat felett.

Reális gázoknál az illékonysággal kell számolnunk. A 6. egyenlet alapján a 13.-ból a reális gázkeverékek entropiája

$$S = \sum n_i (C_{pi} \ln T - R \ln f_i + k_i) \quad . \quad . \quad 15.$$

A reális oldatoknál figyelembe kell vennünk azokat a különbségeket, melyek a reális és ideális oldatok állapotjelzői között fennállanak. Ideális oldatnál minden alkotórész parciális gőznyomása a molörttel arányos, sőt ezzel arányos a parciális moláris térfogat és a parciális moláris hő is. Reális oldatnál az illékonyság nem arányos a molörttel, valamint a parciális moláris hő is a koncentrációnak annál bonyolultabb függvénye, mennél inkább eltér a reális oldat az ideális állapottól.

Ebben az esetben tehát a 15.-be a mindenkor koncentrációnak megfelelő parciális moláris hőt és a megfelelő illékonyságokat helyettesítjük be, valamint m_i moláris koncentrációt bevezetve.

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - R \ln f_i + k_i) \quad . \quad . \quad 16.$$

A k_i állandót megváltoztatva, a 16.-ba beírhatjuk a normál állapot illékonyságát

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - R \ln \frac{f_i}{f_i^0} + k'_i) \quad . \quad . \quad 17.$$

És ha figyelembe vesszük a 7.-t

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - R \ln a_i + k'_i) \quad . \quad . \quad 18.$$

Ezen egyenlet adja a reális oldatok entropiáját. k'_i az anyagi minőségtől, valamint a T és az a_i mértékének megválasztásától függő állandó.

Elektroliteknél pl. biner sók esetében, figyelembe véve a 8. és 9.-t,

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - 2R \ln (\gamma_i m_i) + k'_i) \quad . \quad . \quad 19.$$

Az aktivitás, illetve az aktivitási koefficiensek szokásos normirozása itt nem használható. Normál állapotnak, amikor $a_o = 1$, mindig a tiszta alkatrészeket vesszük. Pl. a k anyag normál állapotát jellemzi, hogy $n_1 = n_2 = \dots = n_i = 0$, kivéve $n_k = 0$. Ekkor $a_k = 1$. Ebben az esetben a 18.

$$S = n_k (\bar{c}_{pk} \ln T + k'_k) = n_k (C_{pk} \ln T + k'_k) \quad . \quad 20.$$

alakba megy át, mely a k alkatrész entropiáját adja tiszta állapotban. (Bár a gyakorlati számításoknál úgy sem játszik szerepet, ezen elgondolásokból a k'_i integrációs állandó értékére vonatkozólag is kapunk

felvilágosítást. Ugyanis a *Nernst-féle* főtétel szerint a 20. egyenletben a k'_i konstans értéke zérus. Mivel a k'_i értéke a T és az a_i mértékének megválasztásától függ, ha T az abszolút hőmérsékletet, a_i pedig a racióális aktivitásokat jelenti, akkor a k'_i értéke az oldatok esetében is zérus.)

Az új normirozású aktivitások lesznek tehát

$$a' = \frac{a}{a_0} 21.$$

hol a az illető koncentrációhoz tartozó eddigi aktivitás, a_0 pedig a telített oldat aktivitása szintén az eddig használt normirozás szerint. Az új aktivitási együtthatók definíciója

$$y' = \frac{\sqrt[3]{a'}}{m} = \sqrt[3]{\frac{a}{a_0 m^3}} \dots \dots \dots 22.$$

$$\text{hol } v = v_+ + v_-.$$

Ezen értékek pl. a NaCl esetében:

| m | γ | a_{+} | $\sqrt{a'}$ | $\gamma' = \sqrt{a'}/m^2$ |
|------|----------|---------|-------------|---------------------------|
| 5.20 | 0.860 | 4.475 | 1.000 | 0.192 |
| 4 | 0.767 | 3.07 | 0.685 | 0.171 |
| 3 | 0.709 | 2.13 | 0.475 | 0.158 |
| 2 | 0.667 | 1.33 | 0.297 | 0.148 |
| 1 | 0.659 | 0.659 | 0.147 | 0.147 |
| 0.5 | 0.683 | 0.342 | 0.0765 | 0.153 |
| 0.2 | 0.742 | 0.148 | 0.033 | 0.166 |

A 19. egyenlet kísérleti igazolása olyan reakcióknál történhet, ahol úgy a reakcióhő, mint a szabad energiaváltozás ismeretes, és amelynél az egyenlethez szükséges adatok rendelkezésre állanak.

A számításokat a sósav hígításánál lejátszódó folyamatra végeztem el. *Richards* és *munkatársai*⁸ mérték a sósav hígítási hőjét 20^o-on. *Randall* és *Ramage*⁹-nak a sósav oldatok specifikus hőjére vonatkozó méréseiből pedig a szükséges parciális moláris hőök számíthatók ki.

A sósav hígítási hője, ha a 0.04 molos sósavat

| | |
|----------------------|----------|
| 0.02 molosra higtjuk | 229 kal. |
| 0.01 " " | 356 " |

A sósav parciális moláris hője

| | |
|----------|---------|
| 0.04 mol | — 37.86 |
| 0.02 " | — 39.03 |
| 0.01 " | — 39.60 |

Ezen adatok felhasználásával a 19. alapján a sósav entropiája

| | |
|----------|------------|
| 0.04 mol | — 8.04 + k |
| 0.02 „ | — 4.12 + k |
| 0.01 „ | — 2.07 + k |

⁸ *T. W. Richards, B. J. Mair és L. P. Hall: Journ. Amer. Chem. Soc.* 51, 727. 1929.

⁹ M. Randall és W. D. Ramage: Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 93. 1927.

Jelen esetben a hígítás entropiaváltozásait ezen adatokból már kiszámíthatjuk, mert a másik alkotórész, a víz entropiaváltozása, meg lehetőszen híg oldatokról lévén szó, elhanyagolható.

A hígítás entropiaváltozása lesz tehát:

| | számított | talált |
|-----------------|-----------|--------|
| 0.04 — 0.02 mol | — 3.97 | — 3.40 |
| 0.04 — 0.01 „ | — 6.02 | — 6.46 |

A talált érték a kísérletileg mért hígítási hő, valamint az aktivitási koefficiensek segítségével kiszámítható szabad energiaváltozásból kapható meg.

E helyen is hálás köszönetemet fejezem ki *dr. Bay Zoltán* egyetemi ny. r. tanár úrnak, ki munkám folyamán tanácsaival támogatott.

Összefoglalás.

A dolgozat célja az elektrolitoldatok entropiájának vizsgálata és számértékének meghatározása.

A reális gázok és oldatok *Lewis*-féle kezelésének analógiájára az ideális gázkeverékek entropiájának kifejezését alkalmaztam a reális gázokra és reális oldatokra.

A $\sum m_i$ koncentrációjú elektrolitoldat entropiája mint a parciális moláris hő (\bar{c}_i), az abszolút hőmérséklet (T), és az aktivitás (a_i) függvénye a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - R \ln a_i + k'_i)$$

hol k'_i a T és az a_i mértékének megválasztásától, valamint az anyagi minőségtől függő állandó.

Az aktivitás úgy normirozandó, hogy a tiszta alkatrész aktivitása legyen az egységgel egyenlő.

Szeged. Egyetemi Elméleti Fizikai Intézet.

Über die Entropie der Elektrolytlösungen.

Analog der *Lewis*-schen Behandlung der realen Gase und Lösungen wird der Ausdruck der Entropie von idealen Gasgemischen auf reale Gase und Lösungen angewandt.

Die Entropie einer Elektrolytlösung von der Konzentration $\sum m_i$ wird als Funktion der partialen molaren Wärmen (\bar{c}_{pi}), der absoluten Temperatur (T) und der Aktivität (a_i) durch die Gleichung bestimmt:

$$S = \sum m_i (\bar{c}_{pi} \ln T - R \ln a_i + k'_i)$$

wo k'_i eine von der Wahl der Masseinheit für T und a_i und von der Natur des Stoffes abhängige Konstante ist.

Die Aktivität wird so normiert, dass die Aktivität des reinen Stoffes gleich Eins ist.

Es wird gezeigt, dass die nach der obigen Gleichung berechneten Werte für die Entropieänderung bei der Verdünnung von Salzsäurelösungen mit den aus experimentellen Daten berechneten übereinstimmen.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Z. Szabó.

Fényérzékeny emulzió előállítása napfényen.

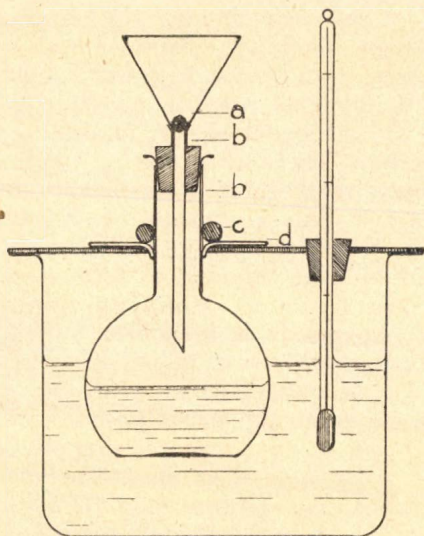
Brummer Ernő-től.

Érk. 1936. IV. 6.

A közelmúltban olyan fényérzékeny emulzióra volt szükségem, amely fényképnegativoknak titánfehérrel alapozott linoleumra, fára stb.-re másolását teszi lehetővé. Az eljárás közismert.* 17 rész zselatint 185 rész vízben rövid ideig duzzasztunk, majd 1 rész konyhasót adva hozzá, teljes oldódásig melegítjük ($60-65^{\circ}\text{C}$). (A műveletet mindjárt az ábrán feltüntetett lombikban végezzük.) Közben elkészítjük a másik oldatot (2,5 rész ezüstnitrát 20 rész vízben), amelyet állandó keverés közben az előbbihez öntünk. A képződött emulzió azonnal (kimosás nélkül) használható, de még nem eléggé fényérzékeny. Erlelése állandó keverés közben, melegítéssel történik. 50°C -on 3 óra, 60°C -on már 1 óra alatt elérjük a kívánt fényérzékenységet. 65°C felett fátyolossá lesz, amiért is ezt a hőfokhatárt túllépni nem szabad.

Miután a fenti és hasonló emulziókat gyakran állítottam elő, a sötétkamra kiküszöbölésére az alábbi elrendezést alkalmaztam. A vízfürdő 3 l-es, peremmel ellátott fémhenger volt. Erre 3 mm-es sárgarézlemezről készült, két félből összeillő fedőt helyeztem. Ez mint hűtő is szerepelt. A kondenzvíz visszacsepegett és így munka közben vízutánpótlásra szükség nem volt. A fedő körkeresztmetszetű nyílásán egy 500 cm^3 -es lombik nyaka kényelmesen keresztülfért. Utóbbit fekete papirossal vettem körül. Hogy a lombik mozgathatóságát (himbálását, amire a keverés céljából volt szükség) fényzáróan biztosítsam, előbb egy kerek gumilemezt, majd egy gumigyűrűt húztam rá. Végül egyfuratú dugóval, amelybe hosszúszerű tölcsezt helyeztem, zártam el. Hogy ezen keresztül se juthasson a lombikba fény, a dugóból kiálló szárrészt ugyancsak fekete papírral borítottam. A tölcse torkába pedig egy gömbölyded, átlátszatlan, ép gránátszemet (rombtizenkettőst) tettem. Ez mindössze 3--4 csúcson támaszkodik. Ilyenformán a folyadéknak utat enged, de fényre zár.

Megjegyzem még, hogy ez az emulzió teljes fényérzékenységét csak felszáradása után éri el. Az ismertetett eljárással kapcsolatban tehát az elrendezés célja a fátyolképződés megakadályozása volt.



a = gránátszem (rombtizenkettős),
b = fekete papír borítás, c = gumi-
gyűrű, d = gumilap.

* K. Kieser eljárása. — Eder: Recepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, etc. — W. Knapp, Halle, 1933. 179. o.

Apparat zur Herstellung von lichtempfindlichen Emulsionen bei Tageslicht.

Die einfache Apparatur, zur Erzeugung der Emulsion, besteht aus einem lichtdichtem Wasserbade in welches ein Kolben gesenkt wird.

E. Brummer.

A élesztő-sejthártya polysaccharidjának enzimatisz előállítása.

Tóth Géza-tól.

— A pécsi egyetem kémiai intézetében készült dolgozat. —

Érk. 1936. IV. 17.

Az élesztőgomba sejthártyájának vázanyaga polysaccharidot tartalmaz, melynek előállítása eddig meglehetősen erélyes vegyi beavatkozás útján történt úgy, hogy híg lúgokkal és savakkal, továbbá szerves oldószerekkel minden egyéb alkotórészt az élesztőből eltávolítottak.

Két évvel ezelőtt sikerült e polysaccharidot egészen tiszta állapotban elkülönítenünk az előbb említett módszerrel és ezenfelül vegyi szerkezetét is tisztázhattuk.¹ Ezen vizsgálatok szerint, a sejthártya polysaccharidja 1, 3-kötéssel összekapcsolt glukóz-láncokból áll. E képlet bizonyítása azon alapult, hogy a metyhlált polysaccharid hidrolizátumából jó termeléssel 2, 4, 6-trimethyl-glukózt sikerült kikristályosítani. Minthogy normális oxgyén-hiddal bíró szőlőcukor-gyököknél az 5. szénatóm foglalt, azért a glukóz-gyökök összekapcsolódása csakis a 3. szénatómon keresztül történhetik.

A polysaccharid részleges hidrolizisénél egy eddig ismeretlen disaccharid jól kristályosodó osazonját sikerült elkülönítenünk, ami szintén a lánc-szerkezet mellett bizonyít.

Ily módon az élesztő-polyóz vegyi szerkezete megoldást nyert, azonban két ponton még felmerülhettek kétségek:

1. A molekulasúly nagysága iránt; erre talán viszkozitás-mérések és röntgenografiai vizsgálatok adhatnak később felvilágosítást.

2. Kérdés, hogy a polysaccharid előállításánál alkalmazott erélyes vegyi beavatkozás nem változtatta-e meg az eredeti tulajdonságokat?

Ez utóbbi kérdés megoldásához az élesztő-polyóz enzimatisz előállításán keresztül vezet az út. Másszóval, el kell különíteni tisztán enzimatisz — tehát igen enyhe — beavatkozással az élesztő sejthártyájának polysaccharidját és a nyert szénhydrát sajátságainak egyezést kell mutatniok a durvább módszerrel nyert készítményével.

Jelen munkámban ilyen enzim-kísérletekről számolhatok be.

Az árubeli sajtolt élesztőt, ecetéterrel való megölés után, fehérje- és szénhydrátbontó enzymez (sorban: pepsin, tripsin, papain, diastáz) hatásának tettem ki, majd szerves oldószerekkel extraháltam a maradékot, mely műveletek által az eredeti száraz anyagnak nem kevesebb, mint 96%-át sikerült eltávolítani. A visszamaradó anyag fő-tömege vízben oldhatatlan polysaccharidból áll.

¹ *L. Zechmeister és G. Tóth*, Biochem. Zeitschr. **270**, 309 (1934.). — Matematikai és Termud. Értesítő **51**, 271 (1934.).

A készítmény — melynek mennyisége is megfelelt a régebbi kísérletek alapján vártnak — tartalmaz még 1,5% hamut és 3,4% fehérje-eredetű nitrogént, amit ismételten alkalmazott enzyimes lebontással sem sikerült elkerülni. Az oxidimetriás és jodometriás meghatározások, továbbá a glukosazon-termelés alapján készítményemnek 80%-a polysaccharid,¹ míg az erélyesebb módszerrel előállított élesztő-polyóz tisztasági foka kb. 95%.

Az új készítmény egyéb sajátosságai is megegyeznek a régebben előállított termékével. Forró vízben, továbbá hideg, híg savak- és lúgokban teljesen oldhatatlan, sőt az árubeli tömény sósav is csak nehezen bontja le. Azonban 40%-os hideg sósav — úgy mint a cellulózt² — sokkal könnyebben oldatba viszi. Az ilyen oldat forgató-képessége közel 0 és a jobbra forgatás mértéke csak a hidrolízis előrehaladtával emelkedik.

Az élesztő-polyóznak savakkal szemben tanúsított viselkedésével kapcsolatban érdekes jelenségre szeretném felhívni a figyelmet. Az előző értekezésben³ megadott előállítási módszer után azt a következtetést vonhatná le az olvasó, hogy a tiszta polysaccharid is jól ellenáll híg, forró lúgok és savak hatásának, mert hiszen (az élesztő egyéb anyagaiba beágyazva) tényleg ki is bír ilyen erélyes beavatkozást. Ha azonban a már tiszta készítménnyel kísérünk meg lúgos vagy savas kifőzést, akkor meglepő lesz az eredmény, amennyiben az anyag ilyen kezelés mellett lassanként elbomlik, feloldódik és tönkremegy. Az ellentmondás azonban csak látszólagos. Ugyanis a természet gondoskodott arról, hogy az élesztő sejthártyája, bár nem az ellentálló cellulózból vagy chitinből készült, mégis erélyes beavatkozásokat is kibírjon; ezért nehezen elszappanosítható lipidokkal impregnálta a polysaccharidot.

Feltevésemet egyszerű fogás igazolja. Ha a híg savval és lúggal való kifőzést alaposan végrehajtott alkohol-éteres kivonás előzi meg, akkor az első értekezésben megadott módszer tényleg nem vezet polysaccharidhoz, hanem az élesztő egész anyaga — némi elszenesedettnek látszó szennyezéstől eltekintve — feloldódik.

Ezt az első értekezésünkben talán csak kevésbé hangsúlyozott szempontot nem vették figyelembe *M. G. Sevag*, *C. Cattaneo* és *L. Maiweg*,⁴ amidőn azt állítják, hogy az élesztő polysaccharidjai vízben teljesen oldhatók. Ők ugyanis éppen fordított sorrendben alkalmazták a lúgos-savas, illetőleg a szerves oldószerekkel való kivonást, aminek eredményeképpen, a fent említett okok folytán, nem jutottak el a polyózhhoz. Az általuk nyert, vízben jól oldható összetett cukor minden bizonnyal a már *E. Salkowski*⁵ által is előállított „élesztőgumival“ azonos. Ha az élesztőgombát vízzel többször kifőzzük, akkor kísérleteim szerint, az élesztőgummi teljesen oldatba megy és a megmaradó részből a vízben oldhatatlan élesztő-polyóz a

¹ A polariméteres meghatározás ebben az esetben túlalacsony értéket ad a fehérjék balra forgatásából kifolyólag.

² *R. Willstätter* u. *L. Zechmeister*, 46, 2401 (1913.).

³ l. c.

⁴ *Liebigs Annalen*, 519, 111 (1935).

⁵ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 27, 3325 (1894).

máskülönben is elérhető termeléssel nyerhető ki, feltéve, hogy az egyes műveleteket helyes sorrendben végezzük.

A minden valószínűség szerint tartalék-tápanyagként szereplő élesztőgumminak előállításánál *E. Salkowski* azt az érdekes tulajdonságot hasznosította, hogy a gummi meleg Fehling-oldattal csapadékot ad, amelyből híg savval újra visszanyerhető.

Minthogy az erélyes kémiai beavatkozás esetleg itt is maga után vonhatta az eredeti tulajdonságok megváltozását, azért *R. Willstätter* és munkatársai¹ ebben az irányban preparatív vizsgálatokat végeztek. A kérdést ők az élesztőgumminak enzimatisz uton való előállításával döntötték el, avval az eredménnyel, hogy a kétféle úton nyert készítmény teljesen azonos.

Az ilyen irányú munkáknál tehát a *Willstätter* és munkatársai által kidolgozott enzimkémiai eljárások értékes módszert adnak a kutató kezébe, annak ellenőrzésére, hogy a gyorsabb és preparatív jobban célravezető, de mindenesetre erélyesebb előállítási módok alkalmazhatók-e anélkül, hogy természetes anyagoknak műtermékké való átalakulásától félni kellene.

Kísérleti rész.

Nyers élesztő-polyóz előállítása enzimatisz uton.

100 g árubeli sörélesztőt (szárazanyag-tartalma 25 g) 37°-on 17 cm³ ecetéterrel jól eldörzsöltem és gyakori keverés közben 3 órát állni hagytam. 15 perc alatt teljesen elfolyósodott az élesztő,¹ melyet azután 30°-on további 4 órán keresztül magára hagytam, majd lecentrifugáltam és vízzel többször mostam. Ilyen módon a szárazanyag 25 %-a ment oldatba.

A maradékot, 1 g pepsinnel (Pharmac. Hung.), 150 cm³ vízzel és 10 cm³ toluollal elegyítve, 7 napon keresztül 30°-os thermostatba tettem. Újabb centrifugálás és alapos mosással most a szárazanyag-nak újabb 40 %-a oldódott fel.

További lebontás céljából a még fel nem oldott részt 3 g diastáznak (Merck) 150 cm³-nyi oldatába kevertem. Így 6 nap alatt 30°-on újabb 12 % szárazanyagot tudtam oldhatóvá tenni, ami ismételt vizes kifőzésre még további 7 %-kal emelkedett.²

A lipoidok eltávolítása forró alkohollal, majd éterrel történt. Az eredeti 25 g száraz anyagból ekkor már csak 1,1 g maradt meg.

Az így nyert, hamuszürke készítmény vízben teljesen oldhatatlan. Légszárazon 5 % nedvességet, 1,55 % hamut és 3,4 % nitrogént tartalmaz. A Millon-féle fehérje-reakciót észlelhetően adja. Híg savval forralva, lassanként bomlik. Polysaccharid-tartalma túltelített, hideg sósavval könnyen oldatba vihető, azonban jeges víz, alkohol és éter

¹ *R. Willstätter*, Untersuchungen über Enzyme I, 850. és 856. Berlin, Julius Springer 1928.

² *R. Willstätter* u. *W. Grassmann*, Biochem. Zeitschr. 203, 308 (1928).

³ A legelső vizes főzetben sok Fehling-oldattal kicsapható élesztőgummi van, mely híg savas hidrolízis után erősen redukál. A következő főzetek rendre mind kevesebb gummit tartalmaznak. Így pl. a 4. kifőzésnél már csak 12 mg cukrot találtam.

hatására, ha az egész oldat egynemű fázist alkot, csak részben csapható újra ki. A polyóz egy része ilyenkor, minthogy a teljes feloldás negyedórát vesz igénybe, elvész.

Teljes hidrolízis.

0,3831 g kiszáritott készítményt (hamumentesen 0,3772 g) 10 cm³ 40 %-os sósavval jól záró üveg dugós üvegben oldatba vittem és szobahőmérsékleten összesen 15 órán keresztül hidrolizáltam. Jeges vízzel ötszörös térfogatra való hígítás után, a lebontást 2 órai forrással tettem teljessé. A 100 cm³-re feltöltött oldatot azbeszt-szűrőn szűrtem és vízzel jól kimostam. A szűrőn 0,0334 g (8,7 %) anyag maradt vissza. A mosóviztől elkülönített szüredékben a következő szőlőcukormennyiségek határozhatók meg:

a) *Bertrand* szerint 0,2980 g glukóz; ez megfelel 0,2682 g polyóznak (70 %).

b) A jódszám *R. Willstätter* és *G. Schudel*¹ szerint 0,3604 g szőlőcukrot mutat, ami 0,3244 (84,7 %) polyózzal egyenértékű.

c) 0,1916 g nyers polysaccharidból hidrolízis után 0,19 g d-glukosazont különítettem el. Olvadáspontja 207°; tiszta d-glukosazonnal nem ad olvadáspont-csökkenést. Ha tekintetbe vesszük a tiszta szőlőcukorból elérhető d-glukosazon-termelést, akkor ennek alapján az eredeti készítmény 80 %-a polysaccharid.

Minthogy fehérjék jelenlétében úgy a forgatóképesség, mint a *Bertrand*-féle cukormeghatározás alacsony értéket ad,² a készítmény polysaccharidtartalmát kereken 80 %-ra becsülhetjük.

Nyers polyóz előállítása autolízis és enzimatisz lebontás segélyével.

50 g élesztőt 5 cm³ kloroformmal félóra alatt elfolyósítottam és 100 cm³ vízzel hígítva 7 napon keresztül 30°-on autolizálni hagytam. Centrifugálás és alapos kimosás után, 170 cm³ vizet, 1,6 g nátrium-acetátot és 5 cm³ toluolt adtam hozzá, majd 0,5 g pankreatinnal (Merck) emésztettem meg. Újabb centrifugálás és mosás után, 1,5 g diastázzal állt az élesztő 3 napon át 170 cm³ vízben, majd lebontását további 1 g diastázzal teljesebbé tettem.³ Ekkor az élesztőt Berkefeld-féle gyertyaszűrőn megsűrtem, alkohollal víztelenítettem, majd étérrel eltávolítottam a lipoidokat. Újabb pepsines és papainos hatás már alig oldott ki valamelyes anyagot. Végül az alkohol-éteres kifőzést megismételtem.

E műveleteknél a kioldott szárazanyag-mennyiségek sorjában a következők voltak: autolízissel 9,0 g, pankreatinnal 0,1 g, diastázzal 2,0 g, alkohol-éterrel 1,1 g, pepsin- és papainnal 0,1 g, alkohol-éterrel 0,1 g, összesen 12,4 g, tehát az eredeti száraz anyagnak 95 %-a (13 g).

A készítmény ugyanoly sajátosságokat mutat, mint a tisztán enzimatisz uton nyert polysaccharid.

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 51, 780 (1918).

² C. Neuberg u. E. Simon, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 60, 817 (1927.). Irodalom erre vonatkozólag: B. Tollens u. H. Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, S. 819. Leipzig, I. A. Barth.

³ A diastázos lebontásoknál az oldat minden esetben megsötétedik.

A polysaccharid elroncsolása helytelen munkamenet alkalmazásával.

100 g élesztőt vízzel ötször kifőztem, agyagszűrőn szűrtem és a maradékot alkohollal víztelenítettem. A lipoidok eltávolítása végett most Soxhlet-készülékben 7 órán keresztül éterrel vontam ki az élesztő maradékát. A száraz anyag ezen műveleteknél a felére csökkent (12 g). A zsírtalanított terméket 4 órán át 500 cm³ 3%-os nátronlúggal főztem, amikor is, kevés finom csapadék kivételével, az egész feloldódott. Ezután 5%-os sósav-tartalomra állítottam be az oldatot és további 2 órán át forraltam. Majdnem semmi anyag sem maradt vissza, csupán néhány tizedgrammnyi polysaccharid-mentes, fekete, humusz-szerű szennyeződés.

Az élesztőgomba gummi-tartalmának eltávolítása vizes kifőzéssel.

100 g préselt élesztő (szárazanyag tartalma 25 g) 700—700 cm³ vízzel való kifőzésnél (2—2 óra) a következő szőlőcukor-mennyiségeket adta le:

| | | | | | | | |
|---------------------------|------|-----|----|----|----|----|----|
| A vizes kivonat sorszáma: | 1 | 4 | 5 | 10 | 15 | 16 | 18 |
| Glukóz (mg): | 1150 | 144 | 45 | 36 | 10 | 10 | 8 |

Isolierung des Hefemembran-Polysaccharides auf enzymatischem Wege.

Das erwähnte Polysaccharid lässt sich ohne Anwendung von chemischen Mitteln in einem Reinheitsgrad von etwa 80% aus Presshefe gewinnen. Näheres vgl. Biochemische Zeitschrift 284, 133 (1936). G. Tóth.

Hadigázok oldatainak abszorpciós spektrumai.

Pólya János-tól.

Érk. 1936. IV. 29.

A légvédelem legfontosabb problémái közé tartozik a hadianyagok mentől kisebb mennyiségeinek mentől jellegzetesebben való kimutatása. A hadianyagok kimutatása eddig csak kémiai reakciók alapján történt; ezek a reakciók azonban részint kevésbé érzékenyek voltak, részint pedig nem csupán a vizsgálandó anyagra jellemzőek. Meg kellett tehát kísérelni, vajjon eredményesebb-e a fizikai eljárások használata? Fizikai eljárások közül elsősorban elektromos és optikai módszerekről lehetett szó. *Dr. Mohler Hermann*, Zürich város fővegyésze ajánlotta a hadigázok vizsgálatára az abszorpciós spektrográfiát.

Az abszorpciós spektrográfia mai alakjában alig harmadfél évtizedre tekinthet vissza. Legkiválóbb művelői *Baly, Purvis, Scheibe, Ley, K. L. Wolf, v. Halban* és első sorban *V. Henri* a következő kérdés megoldását tűzték maguk elé: mi az összefüggés az anyagok kémiai szerkezete és színe között? (Színen természetesen a szín fizikai, a szelektív abszorpció által meghatározott fogalmát kell értenünk). Erre a kérdésre a mai napig sincs még pontos felelet, de az ezen irányban végzett munka hatalmas kísérleti anyaga alapján az abszorpciós spektrográfia kitűnő segédeszközzé vált a vegyésznek. Hasznos útmutatást nyújt ismeretlen szerkezetű anyagok minőségi s nem egyszer mennyiségi analízise is.

Ehrlich vetette meg alapját annak az elméletnek, hogy az anyagok mérges tulajdonságait az egész molekulának csak bizonyos részei, a *toxophorok* okozzák, úgy amint az anyagok színéért a *chromophorok* felelősek. A toxophorok hatását úgy módosítják az ú. n. *auxotoxok*, mint a chromophorokét az *auxochromok*. Többen rendszereztek a hadianyagokat toxophorok szerint,¹ de minthogy a toxophorokat önkényesen válogatták meg, rendszereiknek nincs sok gyakorlati értelme. Az egyszerű rendszerezés helyett talán célszerűbb megvizsgálni: mi az összefüggés az anyagok mérgező hatása és színe, azaz abszorpciós spektruma között?

A hadigázok abszorpciós spektrumait V. *Henri* módszerével² vizsgáltuk.

A fizikust jobban érdeklí ugyan a tiszta gáz abszorpciós spektruma, mivel minden oldószer saját kémiai és fizikai tulajdonságai szerint módosítja a vizsgált anyag színeképét. A gyakorlat szempontjából azonban csak a könnyen és gyorsan előállítható oldat-színeképeknek van jelentőségük. Minthogy az opt. tiszta hexanban fölvev abszorpciós spektrumok alig különböznek a tisztán, gázformában fölvev spektrumoktól, a kísérleteket mindig hexanos oldatokkal végeztük, annál is inkább, mert ha a desztillált n-hexant gondosan megtisztítjuk és desztilláljuk³ „optikailag tiszta“ hexant nyerünk, melynek csak ca 1800 Å-n alul van szelektív abszorpciója.

Az abszorpciós színeképek felvétele következőképen történt.

Megfelelő fényforrás párhuzamos sugarait mérőlegesen bocsátottam a d cm hosszúságú hexan oszlopra, a kilépő fényt prizmával szétbontottam és fényképező lemezem felfogtam. Bizonyos hullámhossznál a kilépő fény intenzitása I_0 . A hexan helyébe valamely anyagnak hexanban való c töménységű, szintén d cm hosszúságú oldatát helyezve, a kilépő fény intenzitása I . *Lambert* és *Beer* törvénye szerint

[illegible]

ahol ε a dekadikus extinkciós együttható. Ha c a moláris töménység, ε a moláris dekadikus extinkciós együttható, illetve, ha c -t g/cm^3 oldószer-ként adjuk meg, a percentes d.e.e.

Egyszerű átalakítás után

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log^{10} \frac{I_0}{I} 2.$$

Természetesen $I = q(\lambda)$ és $\varepsilon = f(\lambda)$ ezt, vagy egyszerűbben a $\log^{10} \varepsilon = f(\lambda)$ összefüggést ábrázolva, a kérdéses anyag jellemző színgörbéjét nyerjük.

Először a tiszta hexan abszorpciós spektrumát, majd az így nyert sáv mellé az oldat spektrumát fényképeztem le; a fényérzékeny lemezt hexanon át t_0 , oldaton át pedig t másodpercig exponáltam. Ezután mozgatható lupé segítségével megkereshetem azokat a ponto-

¹ *Sartori*: Die chem. Kampfstoffe 23, 29, Braunschweig 1935.

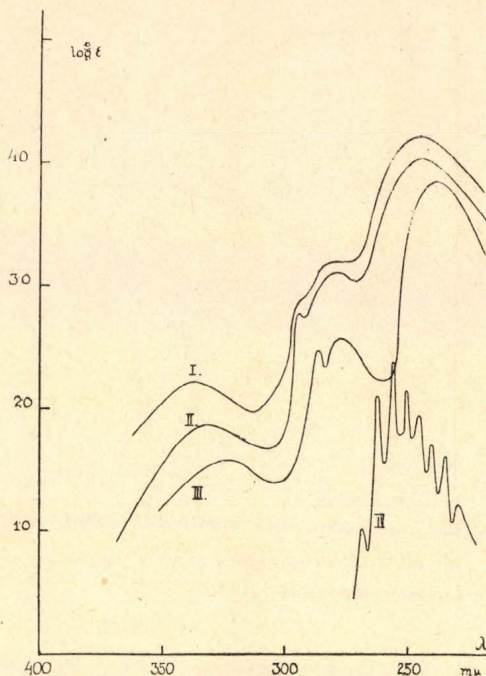
² V. Henri: Etudes de Photochimie 3—9, Paris, 1919. — Physikal. Zeitschr. 14, 515 (1913).

³ *A. Castille—V. Henri*: Bull. Soc. chim. biol. **6**, 299 (1924.)

gasabban és a vörös felé eltólva fekszik. Ezt a szabályt igazolja az 1. ábrán a következő pár: bromaceton⁵ és brommethyloethylketon. A szingörbájükön

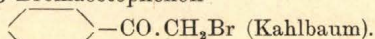
látható kúp a CO csoportra

jellemző: minden keton és aldehid görbéje tartalmaz 270—350 $m\mu$ -nél hasonló kúpot, melynek $\log \epsilon$ értéke 1,2—2. A 2. ábrán is fölfedezhetjük e kúpot az acetophenon⁶ s a két könnygáz: klor- és bromacetophenon görbéin is. Az előbb említett szabály a periodusos rendszer értelmében vett homologokra is érvényes: p. o. ha H-t Cl-ral ill. Br-mal helyettesítünk. Szépen igazolják ezt a szabályt a 2. ábra görbéi s — ha kevésbé feltűnően is — az 1. ábrán a két zöldkeresztes anyag: klorhangyasavmethylester és klorhangyasavtriklormethylester. A 2. ábrán látható a benzol⁷ szingörbéje, mely 8 csúcsból áll. Egy harmadik — empirikus-szabály szerint — helyettesítés csökkenti (= összeolvasztja) a csúcsokat és a legtöbbnyire a vörös felé tolja el a görbét. Két hasonló szubsztituens közül nagyobb molekulásúlyú változtatja meg erősebben a szingörbét. Ezt a szabályt szemléltetik a 2., 3. ábra s a 4. ábrán a clark I. és clark II. görbéi. Gyakori, hogy a nagyobb molekulásúlyú „homolog“ (igen tág értelemben) görbéje az ultraviola felé tolódik el. Példa erre az 5. ábrán a lewisit és a lewisit III. A kúpok bizonyos esetben inflexió ponttá válhatnak. A 4. ábrán az adamsit első kúpjá (ca 360 $m\mu$), a clark I. első inflexiója (ca 350 $m\mu$), a clark II. gyöngé inflexiója (ca 320 $m\mu$) továbbá az 5. ábrán a lewisitek inflexiói (280—290 $m\mu$) valószínűleg ugyanahhoz a chromophorhoz (As!) tartoznak. A klorpikrin görbéje az első ábrán azt a gyanút kelti, hogy szétesőfélben levő anyag került vizsgálat

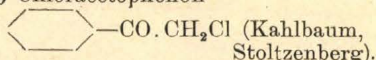


2. ábra. Könngázok. (Fehér kereszt.)

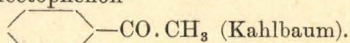
I. ω -Brómacetophenon



II. ω -Chloracetophenon



III. Acetophenon



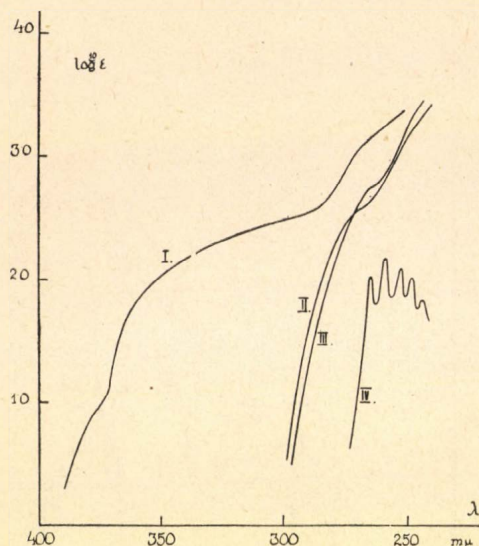
IV. Benzol



⁵ V. ö. W. Herold: Z. physikal. Chem. (B) 18, 265 (1932).

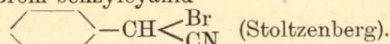
⁶ V. ö. G. Scheibe: Ber. 59, 2617 (1926).

⁷ V. ö. V. Henri: C. r. 175, 421 (1922).

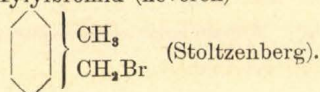


3. ábra. *Könnygázok.* (Fehér kereszt.)

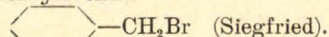
I. Bróm-benzylcyanid



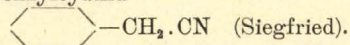
II. Xylylbromid (keverék)



III. Benzylbromid



IV. Benzylcyanid



alá: erre utal a kifejezett
CO-kúp.

A görbékhez fűződő fiziológiai szabályszerűségek sokkal bizonytalanabbak, mint az előbb említett szabályok. Összehasonlítani csak egymáshoz nagyon közel álló anyagokat lehet. Ezt szem előtt tartva a következő két — igen sok kivétellel bíró — szabályszerűséget állíthatjuk fel:

1. Két hasonló (homolog) anyag közül az a mérgezőbb, melyiknek színgörbéje erősebben van vörös felé tolva.

2. Két hasonló anyag közül *gyakran* az a kisebb koncentrációban érzékelhető, amelyiknek színgörbéje az ibolyántúli felé erősebben van eltolva.

Ezen szabályokat megerősítik a következő görbe-párok:

a) brómaceton, brom-methyl-aethylketon

b) ClCOOCH_3 , ClCOOCCl_3 (diphosgen)

c) clark II.—clark I.

d) lewisit III.—lewisit

e) Kloracetophenon—

bromacetophenon

A b. és c. esetében a görbék között levő aránylag kis különbség nem magyarázza meg a nagy fiziológiai különbséget.

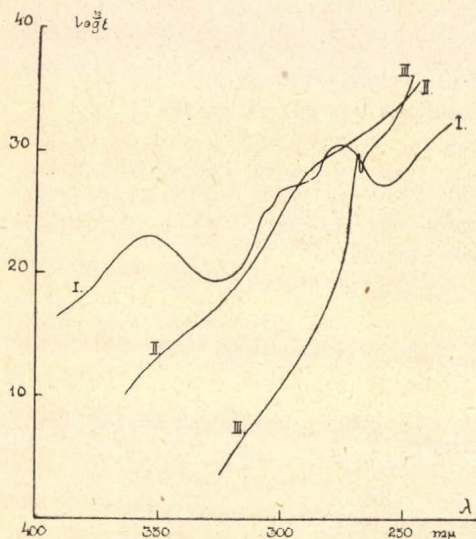
Az 1. szabály érvényes, a 2. azonban nem a 2. és a 3. ábrán összefoglalt görbékre.

Két anyag közül a labilisabbnak színgörbéje fekszik a vörös felé. Eleve várható, hogy ez lesz a mérgezőbb. Az 5. ábrán a mustárgáz kétféleképpen van ábrázolva: egyszer a molós, másodszor a százalékos dekadikus extinctiós együttható a hullámhossz függvénye. A két görbe párhuzamosan eltolva fedik egymást. Ha c ismeretlen, nem ε -t, hanem εc -t, vagy $\log^{10}[\varepsilon c]$ -t ábrázoljuk.

$$\text{Ugyanis } \log [\varepsilon c] = \log \left(\frac{0,9}{d} \log^{10} \frac{t}{t_0} \right) = \log \varepsilon + \log c. \quad 5.$$

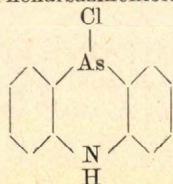
tehát a $\log \varepsilon$ -görbe a $\log [\varepsilon c]$ -görbétől csak az állandó $\log c$ -ben különbözik. Más szóval, ha ismeretes valamely anyag $\log(\varepsilon c)$ -görbéje bármely c -re, az ismeretlen összetételű oldatok töménységét grafi-

kusan megállapíthatjuk. Ez persze pontosan és kényelmesen csak akkor történhetik meg, ha a kérdéses görbének vannak jellemző pontjai (csúcsok, völgyek, erős inflexiók, törések), mert különben még a minőségi analízis is nehézségeket okoz. Igaz viszont, hogy az absz. spektrográfiai analízis nélkülözhetetlen eleme az ihlet. Ezen kevésbé tudományos jellege mellett is nélkülözhetetlen, midőn század- és ezred-



4. ábra. Orr- és garatingerlők.
(Kék kereszt.)

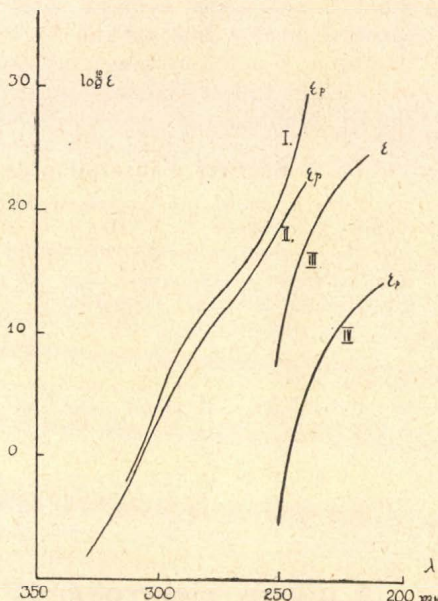
I. Phenarsazinchlorid = adamsit



(Stoltzenberg).

II. Diphenylarsinchlorid = clark I.
(C_6H_5)₂AsCl (Stoltzenberg).

III. Diphenylarsincyamid = clark II.
(C_6H_5)₂AsCN (Stoltzenberg).



5. ábra. Bőrön át ható mérgek.
(Sárga kereszt.)

εp I. lewisit

keverék = Cl.CH=CHAsCl₂ +
lewisit I.
+ (Cl.CH=CH)₂AsCl +
lewisit II.
+ (Cl.CH=CH)₃As (St.)
lewisit III.

εp II. Trichloro-trivinyl-arsin = lewisit III. (Cl.CH=CH)₃As (St.)

ε III. Dichloro-diethylsulfid = mustárgáz (Cl.CH₂.CH₂)₂S (St.)

εp IV. mustárgáz

milligrammok vegyelemzése a feladat. Ezért veszi igénybe már régóta a törvényszéki orvostan is⁸ s főlöseges részleteznem, miért fontos az ilyen kis mennyiségekkel dolgozó eljárás a hadigázok tudományos és gyakorlati vizsgálatánál.

Biztonsági és technikai okokból nem foglalkoztunk a phosgen

⁸ H. Fischer: Die physikal. Chem. in d. gerichtl. Medizin und in der Toxikologie 110. Diss. Zürich 1925.

abszorpciós spektrumaival. Mások viszont már gyakran foglalkoztak az ibolyántúli fény hatása alatt szétbomló phosgennel.

Munkánk további folyamán a vizsgált anyagokat különös gondal szándékozunk megtisztítani. A mérések pontosságát azzal is akarjuk növelni, hogy szabad szem helyett fényelektromos cella segítségével szándékozunk az egyenlő sötétségű pontokat kikeresni. A most kémiai, analitikai célokra elég pontos görbéink így fizikai számításokra is elég pontosakká fognak válni. A görbék részletes kémiai, fizikai és fiziologiai megvitatását így későbbre tartjuk fön.⁹

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich. Vezető: Dr. Hermann Mohler.

Spectres d'absorption des solutions des gaz de guerre.

On a obtenu les spectres d'absorption des gaz de guerre les plus importants d'après la méthode de V. Henri. Quelques règles concernant les relations entre spectres d'absorption et constitution chimique (resp. effet physiologique) sont mentionnées et expliquées sur les courbes $\log \varepsilon = f(\lambda)$ (ε est le coefficient d'extinction défini par l'équation :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

La discussion détaillée des courbes sera publiée dans un autre recueil. (Voir aussi la publication sur le même sujet par H. Mohler—J. Pólya Helv. Chim. Acta XIX. 2, 283 (1936).)

J. Pólya.

⁹ V. ö. H. Mohler—J. Pólya: Lösungsspektren chem. Kampfstoffe. (Vorl. Mitteilung) Helv. Ch. Acta XIX. 2, 283 (1936).

A higany elektrokémiai viselkedése „idegen-ionos” oldatokban.

Szarvas Pál-tól.

Érk. 1936. V. 30.

Ismeretes tény, hogy ha valamely fémét saját sójának határozott töménységű oldatába mártunk, jól definiált potenciálkülönbség alakul ki a fém és az oldat között, melynek értékét *Nernst* képlete adja meg:

$$E = - \frac{RT}{nF} \log \text{nat} \frac{A}{a}$$

ahol A a fémre jellemző elektrolitos oldástenzió, „ a ” pedig az elektród-fém ionok aktivitása az oldatban. Látható, hogy ha az oldatban az elektród-fém ionjainak aktivitását csökkentjük, *Nernst* képlete szerint az elektródpotenciál értéke egyre növekszik s ha az oldatban az elektród saját ionjainak aktivitása nulla, úgy az elektródpotenciálnak $-\infty$ -é kellene válnia. — Az olyan elektrolit-oldatot, melyben az elektród-fém ionjainak aktivitása nulla, tehát nem tartalmazza az elektród-fém ionjait meghatározott véges koncentrációban, hanem csak valamely más „idegen” elektrolitet, röviden „idegen-ionos oldat”-nak szokás nevezni.

Ha már most kísérletileg próbáljuk megmérni az ilyen idegen-ionos oldatba merülő fémelektród potenciálját, úgy, hogy a levegő-

tartalmú oldatba mártott fémeket valamely normálelektroddal galvan-elemmé kombináljuk, akkor többé kevésbé *bizonytalan, véges* potenciálkülönbséget kapunk. Ez érthető is, mert az oldott oxigén hatására az elektródból, különösen, ha ez pozitívabb fém, ionok fognak oldatba menni s tulajdonképpen nem is idegenionos, hanem egy bizonytalan, változó koncentrációjú saját ionos oldattal lesz dolgunk.

E kísérlet alapján az elektród potenciálját idegen-ionos oldatban határozatlannak tekintették s a legújabb időkig ilyen idegen-ionos oldatokban való elektródpotenciál-mérésekkel nem is igen foglalkoztak, bár néhány éles megfigyelő kutató egy-egy eldugott megjegyzése felhívhatta volna rá a figyelmet.

Pl. ha elővesszük *W. Ostwald* „Studien zur Kontaktelektrizität“ című értekezését¹ 1887-ből, az egyik oldalon ezt a megjegyzést találjuk: milyen különös, hogy míg oxisavakban a higany potenciálja nagymértékben ingadozó, addig sósavban, HBr és HJ-ban jól definiált, állandó potenciált kapunk.

Másrészt *F. Haber*² kinetikai megfontolások alapján már 1904-ben kétségbevonta azoknak a rendkívül csekély fémionkoncentrációknak a realitását, melyeket a komplex sók oldataiban mért elektromótoros erőből *Nernst* képlete alapján számítunk. Pl. 0,2 m koncentrációjú KCN oldatban, melyben a $\text{Hg}(\text{CN})_2$ koncentrációja 0,01–0,02 m, a *Nernst*-képlet alapján számított higanyionkoncentráció 10⁻⁴⁰ g ion/lit körüli érték.³ Ha megfontoljuk, ez azt jelenti, hogy pl. 1 liter ilyen oldatban egyetlen darab higanyionnak még egy csekély törtrésze sincs jelen, vagy *Haber* szerint kinetikai egyensúlyt tételezve fel a szabad és komplex ionok között, hogy ebben az oldatban egy nap alatt egyetlen egyszer a másodpercnél egy mérhetetlen kis törtrésze villan fel egyetlen higanyion, beláthatjuk, hogy ez nem szerepelhet potenciálmegszabó alkatrészként.

Épp ezért meglepő, hogy csak néhány évvel ezelőtt, 1930-ban vetették fel *A. Schmid*—*W. Winkelmann* és *P. Vögele*⁴ továbbá *A. Mac Aulay*—*G. White* és *E. Spooner*⁵ azt az általános kérdést, mi fog történni, ha valamely fémeket idegen-ionos oldatba mártunk? Létrejön-e határozott, mérhető és reprodukálható potenciálkülönbség a fém és az oldat között vagy nem? Kísérleteik azt mutatták, hogy bizonyos körülmények között *idegen-ionos oldatban is létrejöhet jól definiált potenciálkülönbség*. Az említett kutatók, továbbá *O. Essin* és *M. Lozmanowa*,⁶ kik később szintén foglalkoztak ezzel a kérdéssel, főleg Cu, Ag és Au elektródokat vizsgáltak s azt találták, hogy az ilyen idegen-ionos potenciálokra főleg az anion anyagi minősége és koncentrációja van befolyással, némely esetben a hidrogénionkoncentráció, továbbá, hogy az oxigén gondos kizárása ilyen méréseknél fontos szerepet játszik.

¹ *W. Ostwald*: Z. f. phys. Chem. **1**. 590. (1887).

² *F. Haber*: Z. f. Elektrochem. **10**. 433 és 773 (1904.)

³ *M. S. Sherrill*: Z. f. phys. Chem. **43**, 717 (1903.)

⁴ *A. Schmid*—*W. Winkelmann*: Helv. chim. Acta **13**. 304 (1930.) — *A. Schmid*—*P. Vögele*—*W. Winkelmann*: Helv. chim. Acta **15**. 1393. (1932.) **16**. 20, 22, 366, 398 (1933.)

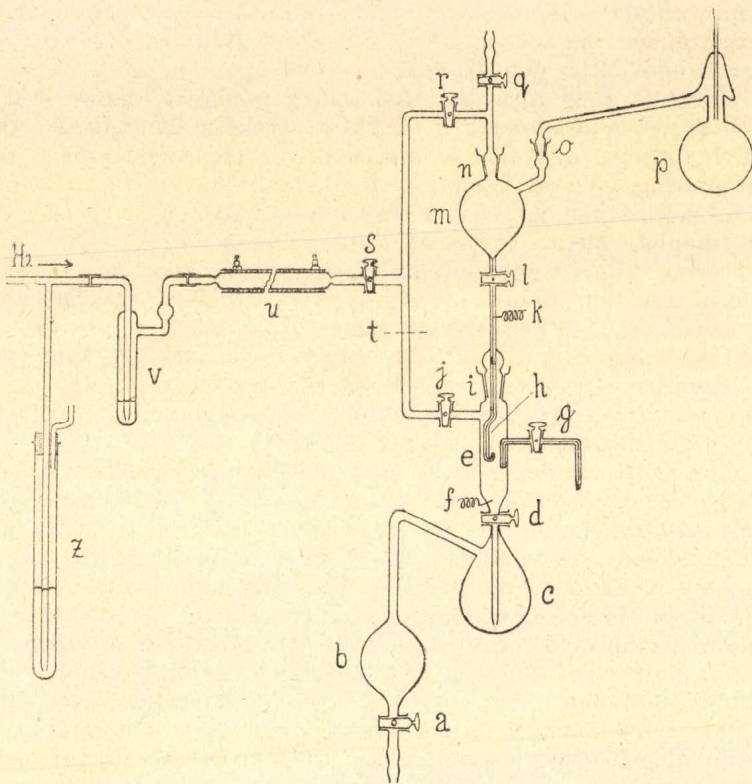
⁵ *A. Mac Aulay*—*G. White*—*E. Spooner*: Nature **126**. 914 (1930.)

⁶ *O. Essin*—*M. Lozmanowa*: Z. f. phys. Chem. (A) **167**. 209. (1933.)

Mindezek alapján érdekesnek látszott kísérletileg megvizsgálni, hogy miképpen viselkedik a higany elektrokémiai szempontból ilyen gondosan oxigénmentesített idegenionos oldatokban? Ad-e jól definiált, reprodukálható potenciált? Ha igen, milyen tényezők szabják ezt meg; hogyan függ ez a potenciál az elektrolit-oldat anyagi minőségétől és koncentrációjától?

Kísérleti berendezés.

Kísérleti berendezésem célja tehát az volt, hogy a tiszta, vákuumban desztillált higanyt oxigénmentes atmoszférában vigyem oxigénmentes oldatba, továbbá, hogy a higanyfelületet kényelmesen megújíthassam. Az összeállított berendezés az 1. ábrán látható.



1. ábra.

Ez áll a kb. 30 cm³ űrtartalmú tulajdonképpeni elektródedényből (e), melyen beforrasztott platinadrót kontaktus van (f) s alul folytatódik (d) csap közbeiktatásával a kb. 100 cm³ űrtartalmú (c) körtében, mely az oldatnak hidrogéngáz-áramban való kiforrálására szolgált. — Az (e) elektródedénybe jobboldalán van beforrasztva a (g) csappal ellátott kapillaris összekötőcső, mely a kalomelektroddal létesít összeköttetést, balra fent pedig a hidrogén bevezetésére szolgáló cső,

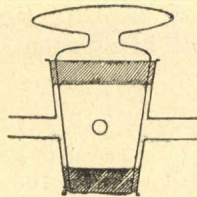
mely *(j)* csappal elzárható. Az *(e)* elektródedény felső része *(i)* higanyzáras csiszolatban végződik, melybe az *(m)* higanyos körte *(h)* kapillárisának csiszolata illeszkedik. A *(h)* kapilláris vastagfalú, kb. 0·8 mm belső átmérőjű s alul függőlegesen felfelé görbített; ha *(l)* csapot megnyitjuk, alsó nyílásán kis csepp alakjában lép ki a higany, mely csepp egyre növekszik s végül leesve *(e)* alján összegyűl. Ez az ismeretes „*túlfolyó*“-(*overflowing*)-*elektród*, mely amalgámok potenciáljának mérésére igen jól bevált.⁷ A továbbiakban ezt az elektródot, melyhez a kontaktust a kapillárisba forrasztott *(k)* platinadrót szolgáltatja, egyszerűen „*felső elektród*“-nak, az *(e)* edény alján összegyűlő higanyt, melyhez a már említett *(f)* kontaktus vezet „*alsó elektród*“-nak fogom nevezni. — Az *(m)* erősfalú higanyos körtéből jobbra rövid oldaleső nyúlik ki, mely felfelé hajlítva *(o)* higanyzáras csiszolatban végződik. Ebbe illeszkedik a *(p)* higanydesztilláló oldalcsövének csiszolata.

Az *(m)* higanyos körte felül szintén higanyzáras csiszolattal *(n)* van ellátva, melybe a hidrogéngáz bevezetésére [*(r)* csap közbeiktatásával], illetőleg a készülék evakuálására [*(q)* csap segítségével] szolgáló csövek csiszolata illeszkedik. A hidrogénbevezető csövek egy közös *(s)* csappal ellátott csőben futnak össze, mely elé az *(u)* platina-asbesttel töltött kemence van forrasztva. Ezt elektromos árammal kb. 350° C-ra hevítettem s célja volt a bevezetett hidrogénből az esetleges oxigén nyomok visszatartása. A kemence elé kapcsoltam még vakuum-gumicső segítségével a *(v)* mosópalackot, melyben tömény kénsav volt. Ez tulajdonképpen a gázáram sebességének ellenőrzésére szolgált. A mosópalack előtt pedig a *(z)* higanyos biztosítószepel foglal helyet.

Amint látható, a készülék mindenütt higanyzáras csiszolatokkal volt ellátva, melyek zsirozatlanul kitűnően zártak. Gumicső összeköttetés az oxigénmentesítő kemence után seholsem szerepelt.

A készülék szétszedése úgy történt, hogy minden kísérlet után *(t)*-nél a hidrogénbevezető csövet szétvágtam s így a készülék *(i)*, *(n)*, *(o)* csiszolatoknál négy darabra volt szétszedhető. Újabb kísérlet előtt pedig a készüléket forrasztópisztoly segítségével *(t)*-nél ismét összeforrasztottam. A higanydesztilláló felső csövét, miután a higanyt kapilláris tölcserén betöltöttem, szintén minden kísérlet előtt leforrasztottam.

A vakuumhoz vezető *(q)*, valamint a hidrogén bevezetésére szolgáló *(r)*, *(s)*, *(j)* csapok természetesen egészen zsirozottak voltak; az a csap pedig, melyen higany ment keresztül *(l)*, vagy amely a kalomelelektroddal való összeköttetést szolgálta *(g)*, illetőleg melyeken az oldatot szívtam át *(a)* és *(d)*, csak félig voltak zsirozva (lásd a 2. ábrát), úgyhogy a felszívott folyadék, illetőleg a higany a zsírral nem került érintkezésbe.



2. ábra.

⁷ T. W. Richards—J. B. Conant: Journ. Amer. Chem. Soc. 44 601 (1922.)

J. St. L. Philpot—N. L. Ross-Kane—J. H. Wolfenden: Phil. Mag. (VII)

Kísérleteim menete a következő volt: a készüléket hidrogénnel átöblítettem, majd néhányszor felváltva evakuáltam és újból hidrogénnel töltöttem meg. (A 0,05–0,06 mm-es vakuumot rotációs olajszivattyú szolgáltatta.) Ezután az evakuált készülékbe (a) csapon és (b) tekén keresztül felszívtam az oldatot (c)-be s a készüléket újból teljesen megtöltöttem hidrogénnel, majd a (d) és (a) csapokat megnyitottam, mire a hidrogén keresztülbuborékolva a (c)-ben lévő oldaton, (a) csapon át távozott.

Ezután (r) és (l) csapokat elzárva, (q)-t nyitva a készülék felső részét újból evakuáltam és megkezdtem (p)-ből a higany át-desztillálását. Közben természetesen a félig zsírozott (l) csapon keresztül állandóan szivárgott a hidrogén, úgy, hogy az első néhány csepp higany ledesztillálása 0,6–0,8 mm nyomású hidrogén atmoszférában történt. Ezután a desztillálást félbeszakítva (m)-et és (p)-t újból megtöltöttem hidrogénnel s néhány csepp higanyt (l) csap alá engedve, ez a csap is tökéletesen zárt s a többi higany ledesztillálása már 0,05–0,06 mm nyomáson történt.

Közben a (c)-ben lévő oldatot hidrogénáramban 2–3-szor kiforraltam és ismét szobahőmérsékletre hűtöttem le, hogy az oldott oxigént lehetőleg eltávolítsam belőle. Majd a (h) kapillárist teljesen megtöltöttem higannyal s az oldatot felszívam (e)-be. A (g) oldalcsövön néhány csepp oldatot kiengedtem, a diffúziós potenciál csökkentésére telített KCl oldat közbeiktatásával, összeköttetésbe hoztam az összehasonlító elektródként szolgáló 0,1 n. kalomelelektrodával s megkezdtem az elektromótoros erő mérését. Erre a célra a szokásos kompenzációs berendezést használtam, Dolezalek-féle bináns-elektrométert alkalmazva null-eszközü. Az elektrométer érzékenysége 1 mV-ra kb. 3 mm volt, 2,5 m. skálatávolság esetén. A kompenzáló Wilsmore-szekrényre kapcsolt feszültséget Weston-féle normál elem segítségével ellenőriztem. Ily módon az elektromótoros erőt mV-nyi pontossággal kényelmesen tudtam mérni.

Először mértem a felső elektród potenciálját állás közben, azután csepegés közben, különböző csepegési sebességnél, majd a csepegést megállítva mind az alsó, mind a felső álló-elektrod potenciálját hosszabb ideig figyeltem. Ezt az egész eljárást minden mérés alkalmával többször megismételtem.

A mérés befejeztével az oldat koncentrációját alkalmas titrimetriás eljárással meghatároztam. — Az oldatokat a kereskedelem-ben kapható legtisztább minőségű anyagokból kétszer desztillált vízzel készítettem.

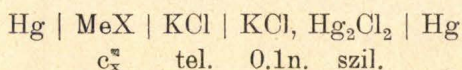
Mérési eredmények.

Az első kísérleteknél azt a meglepő tényt tapasztaltam, hogy ilyen „túlfolyó elektród használata ellenére, — melynél a higany felületnővekedési sebessége lényegesen kisebb, mint az ismert Paschen⁸-féle csepegő elektródnál, mégis nagy csepegő effektus mutatkozott, pl. NaCl oldatban mintegy 0,5 volt potenciálkülönbség a csepegő és

⁸ F. Paschen: Ann. d. Phys. u. Chem., 41. 42 (1890.)

álló elektródok között. Ha a felső elektródon megszüntetjük a csepegést s figyeljük a potenciál időbeli változását, azt tapasztaljuk, hogy a potenciál a csepegés megállítása után eleinte rohamosan csökken, majd határértékhez közeledik, mely kapilláráktív anionos oldat (1. alább) esetén 1—2 mV-ra jól definiált s megegyezik az alsó elektród potenciáljával. (Lásd a 3. ábrát).

Ugyancsak az első kísérletekből kitűnt, hogy ilyen körülmények között a higany potenciáljára az elektrolit-oldat *anionja* van nagy befolyással. Elsősorban tehát az *anionok befolyását* vizsgáltam. Általában a következő lánc E. M. E.-jét mértem:



(ahol Me az idegenionos oldat kationját, X pedig anionját jelenti).

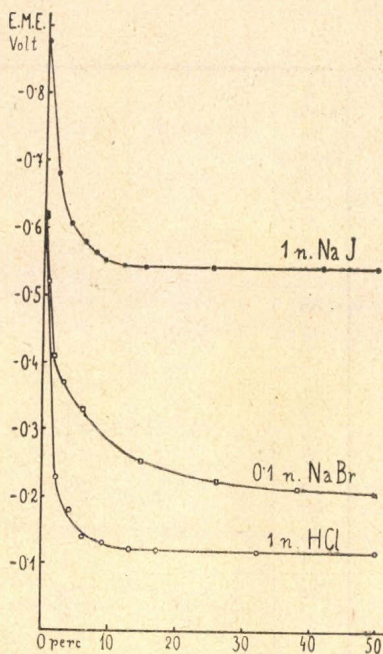
Különböző Na- és K-só oldatokban általában négy koncentrációban végeztem kísérletet, néhányszor normáltól 0.01 normáltól.

E mérések eredményeit az I. táblázatban tüntettem fel. A kísérlet száma és az elektrolit neve után a 3-ik oszlop az oldat koncentrációját (c_x) tartalmazza gramm mol/lit.-ben, a 4-ik oszlop pedig a közepes ionaktivitást:

$$a_{\pm} = f c_x (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} {}^9$$

ahol ν_+ és ν_- jelentik, hogy az elektrolit hány kationra, ill. anionra disszociál, ν pedig a kettő összege: $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Az 5-ik és 6-ik oszlopban az alsó, ill. felső álló elektródok potenciálját, a 7-ik oszlopban pedig a csepegő elektród potenciálját tüntettem fel 0.1 n kalomel-elektrodra vonatkoztatva.

A csepegő elektród potenciálja függvénye a higany felületnövekedési sebességének, azaz bizonyos sebességen alul a csepegési sebességnek is, bár oxigénmentes oldatokban meglepően kis mértékben. Általában (S-, CN-oldat kivételével) a csepegési sebesség növelésével negatívabbá válik a potenciál, de 5—6 csepp/sec.-nál határértéket ér el, mely a csepegési sebesség további növelésekor már nem változik. A táblázatban feltüntetett csepegő elektród potenciálok ezt a határértéket adják.



3. ábra.

⁹ Lásd: H. Falkenhagen: Elektrolyte. Leipzig (1932.) 53. old. — Az aktivitási koefficiens (f) értékeket a Landolt-Börnstein f. táblázatokból vettem. II. Erg. Bd. 2. 1113 (1931).

I. táblázat.

| A kísérlet száma | Elektrolit | C _x g/mol/lit. | a± | Alsó elektród Volt | Felső álló el. Volt | Csepegő elektród Volt |
|------------------|--|---------------------------|--------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 29 | Na ₂ SO ₄ | 1·01 | 0·420 | —0·09 | —0·04 | —0·502 |
| 26 | | 0·557 | 0·289 | —0·26 | —0·07 | —0·519 |
| 27 | | 0·057 | 0·054 | —0·13 | +0·01 | —0·518 |
| 28 | | 0·0066 | 0·0082 | —0·13 | —0·01 | —0·519 |
| 38 | NaClO ₄ | 1·08 | 0·594 | —0·10 | —0·11 | —0·583 |
| 41 | | 0·11 | *0·084 | —0·06 | —0·01 | —0·551 |
| 40 | | 0·010 | 0·0090 | —0·07 | —0·06 | —0·529 |
| 17 | NaCl | 4·50 | 3·56 | —0·166 | —0·165 | —0·658 |
| 3 | | 1·18 | 0·791 | —0·18 | —0·22 | —0·610 |
| 5 | | 0·134 | 0·103 | —0·06 | —0·07 | —0·555 |
| 6 | | 0·012 | 0·011 | —0·16 | —0·17 | —0·535 |
| 25 | NaNO ₃ | 3·78 | 1·47 | —0·12 | —0·01 | —0·641 |
| 22 | | 1·38 | 0·718 | —0·12 | —0·06 | —0·612 |
| 23 | | 0·13 | 0·096 | —0·14 | —0·08 | —0·572 |
| 24 | | 0·013 | 0·012 | —0·13 | —0·13 | —0·550 |
| 32 | NaSO ₃ C ₆ H ₅ | 0·88 | ** — | —0·20 | —0·15 | —0·660 |
| 30 | | 0·10 | | —0·35 | —0·33 | —0·666 |
| 31 | | 0·010 | | —0·19 | —0·10 | —0·619 |
| 16 | NaBr | 4·86 | 4·71 | —0·360 | —0·361 | —0·740 |
| 13 | | 0·853 | 0·614 | —0·285 | —0·285 | —0·681 |
| 14 | | 0·086 | 0·069 | —0·196 | —0·203 | —0·618 |
| 15 | | 0·0092 | 0·0083 | —0·158 | —0·140 | —0·569 |
| 69 | KCNS | 1·05 | 0·583 | —0·56 | —0·62 | —0·770 |
| 70 | | 0·109 | 0·084 | —0·212 | —0·212 | —0·683 |
| 71 | | 0·011 | 0·010 | —0·69? | —0·69? | —0·636 |
| 21 | NaJ | 4·59 | 3·53 | —0·621 | —0·624 | —0·944 |
| 18 | | 1·09 | 0·796 | —0·550 | —0·548 | —0·875 |
| 19 | | 0·118 | 0·092 | —0·444 | —0·445 | —0·784 |
| 20 | | 0·012 | 0·011 | —0·358 | —0·351 | —0·713 |
| 53 | NaCN | 0·954 | 0·587 | —0·875 | —0·878 | —0·837 |
| 50 | KCN | 0·950 | 0·584 | —0·876 | —0·876 | —0·841 |
| 51 | | 0·098 | 0·074 | —0·784 | —0·784 | —0·736 |
| 52 | | 0·0099 | 0·0089 | —0·737 | —0·740 | —0·635 |
| 47 | Na ₂ S | 0·514 | ** — | —1·131 | —1·130 | —1·124 |
| 48 | | 0·057 | | —1·018 | —1·020 | —0·979 |
| 49 | | 0·0061 | | —0·913 | —0·913 | —0·887 |
| 36 | { NaJ+ NaCl | 0·12 1·1 | { — | —0·451 | —0·457 | —0·798 |
| 37 | { NaJ+ NaCl | 0·012 1·1 | { — | —0·318 | —0·322 | —0·706 |

* NaClO₄ aktivitási koeficiense nem ismeretes, helyette NaClO₃ aktivitási koeficiensével számítva.

** Aktivitási koeficiens nem ismeretes. A NaCN, KCN, Na₂S oldatokat természetesen nem forraltam, e helyett 6—8 órán át vezettem rajtuk keresztül élénk áramban a hidrogént.

Az I. táblázatból látható, hogy míg szulfát-, perklorát-, nitrát-ionos oldatokban az álló elektródok értékei több centivoltra (esetleg, pl. Na_2SO_4 oldatokban, még nagyobb mértékben) bizonytalanok, sőt még NaCl oldatban sem sokkal kevésbé, addig bromid-, jodid-, cianid-, szulfid-oldatokban, tehát kapilláraktív anionok jelenlétében néhány millivolton belül jól definiált potenciálok adódnak. A csepegő elektród értékei pedig valamennyi oldatban néhány millivoltra jól definiáltak.

Látható továbbá, hogy általában mind a csepegő, mind az álló elektródok potenciálja negatívabb lesz, egyrészt ugyanazon oldat esetén a koncentráció növekedésével, másrészt azonos koncentrációkat véve tekintetbe, ha a kevésbé kapilláraktív anionos oldatoktól a nagyobb mértékben kapilláraktív aniont tartalmazó oldatok felé (a táblázat sorrendjében) haladunk.

Érdekes, mint az a táblázat végén közölt 36. és 37. sz. kísérletekből látható, összehasonlítva a megfelelő koncentrációjú tiszta NaJ oldatban végzett mérésekkel, hogy, ha csak 0.1—0.01 m koncentrációban is van jelen az oldatban kapilláraktív anion (J^-), a mellette sokkal nagyobb koncentrációban jelenlévő kevésbé kapilláraktív anyag (NaCl) alig gyakorol befolyást a potenciálra.

Vizsgáltam azután a kationok befolyását különböző anionok jelenlétében. E méréseim eredményeit a II. táblázatban állítottam össze.

II. táblázat.

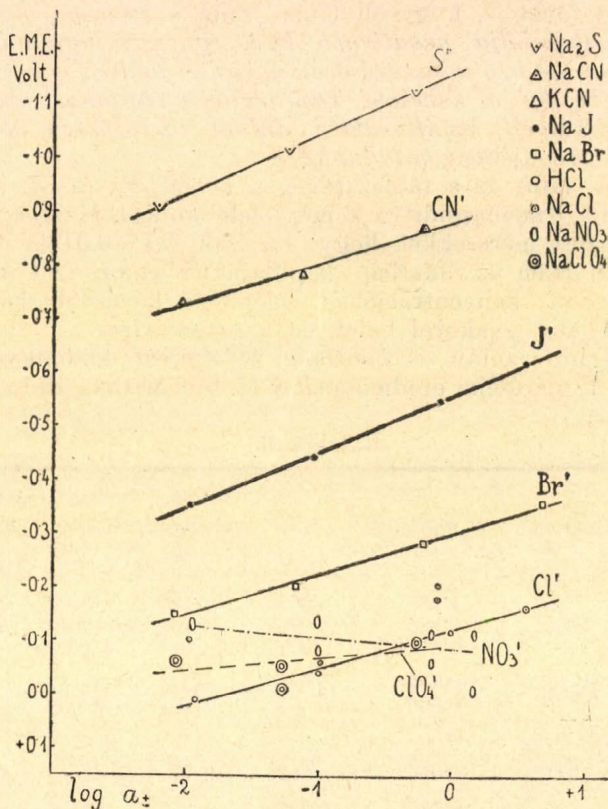
| A kísérlet száma | Elektrolit | C_x g/mol/lit. | a_{\pm} | Alsó elektród Volt | Felső álló el. Volt | Csepegő elektród Volt |
|------------------|-----------------------------|------------------|-----------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 7 | HCl | 1.18 | 0.968 | —0.122 | —0.122 | —0.618 |
| 8 | | 0.122 | 0.0964 | —0.045 | —0.040 | —0.554 |
| 9 | | 0.0134 | 0.0119 | +0.010 | +0.013 | —0.533 |
| 64 | CaCl_2 | 0.505 | 0.585 | —0.115 | —0.117 | —0.606 |
| 65 | | 0.060 | 0.051 | —0.048 | —0.050 | —0.550 |
| 43 | $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ | 0.05 | — | —0.10 | —0.14 | —0.555 |
| 74 | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | 0.050 | 0.045 | —0.03 | —0.03 | —0.560 |
| 62 | CdJ_2 | 0.585 | 0.0279 | —0.375 | —0.374 | —0.567 |
| 63 | | 0.0055 | 0.0045 | —0.338 | —0.337 | —0.621 |
| 73 | TlNO_3 | 0.12 | 0.077 | —0.25 | —0.27 | —0.314 |
| 75 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.050 | 0.036 | —0.22 | —0.10 | —0.370 |

A táblázat beosztása azonos az I.-vel. Ha ezeket az adatokat az I. táblázat megfelelő (azonos anionaktivitású!) adataival összehasonlítjuk, látható, hogy a vizsgált kationok általában, első közelítésben nem befolyásolják a potenciált. A thallium és ólom azonban a csepegő elektród potenciálját lényegesen (mintegy 0.2 voltal) pozitívabbá teszik. A potenciálra úgy látszik, nagyobb befolyást gyakorló nehézfém kationoknak kapilláraktív anionokkal alkotott sói sajnos igen kevésé oldhatók s így ezeket — bár igen érdekes volna — nem tehettem vizsgálat tárgyává.

Érdekes, hogy a NaCl-al, ill. egyéb kloridokkal ellentétben *HCl-ban igen jól definiált potenciált kapunk már az álló elektródokon is.* (Eltekintve a 0,01 n. vagy ennél hígabb oldatoktól.)

A fontosabb kísérleti eredményeket áttekinthetően szemléltetik a következő grafikonok. (L. 4. és 5. ábra.)

A 4. ábrában az álló elektródok, az 5-ben pedig a csepegő elektród potenciáljának az elektrolit közepes ionaktivitása logaritmusával való változása van feltüntetve. Amint látható, az elektród-



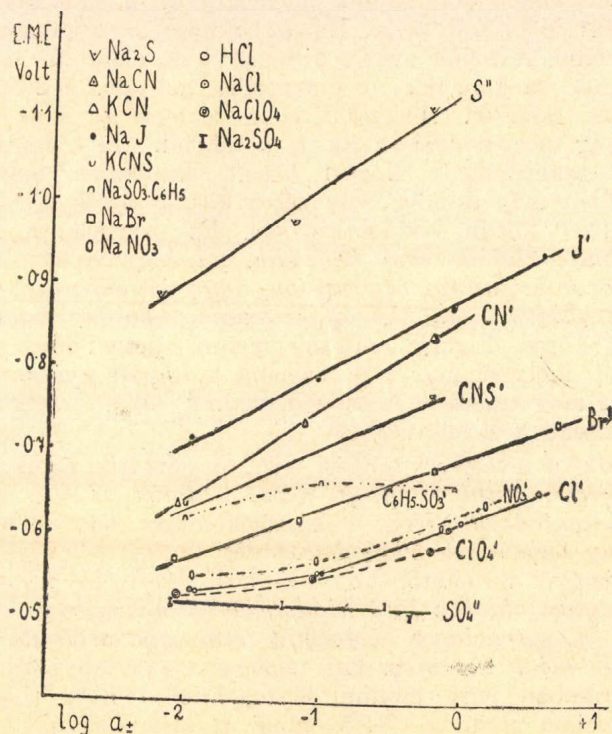
4. ábra.

potenciálok változása közelítőleg arányos az idegenion aktivitásának logaritmusával. Természetesen, ha ismernénk az egyes ionok aktivitását, akkor az anionaktivitást kellene tekintetbe vennünk s minden valószínűség szerint ennek a logaritmusával változik arányosan a potenciál.

Az eredmények értelmezése.

Az ilyen körülmények közt mért higany-potenciálokról *a priori* kétfélet vehetünk fel: 1. hogy a potenciált a nyomokban jelenlévő oxigén hatására oldatba jutott higany-ionok koncentrációja szabja meg, vagy pedig 2. valamely más alkatrész.

Kétségtelen ténynek tekinthető, hogy a fém és elektrolitoldat közötti *Nernst-féle* potenciál létrejöttéhez szükséges, hogy a potenciál-megszabó alkatrész mindkét fázisban bizonyos minimálisnál nagyobb koncentrációban legyen jelen.¹⁰ Ez a kritikus minimális koncentráció *A. Schmid*, *P. Vögele*, *W. Winkelmann*¹¹ szerint Ag/AgNO_3 rendszer esetén 10^{-5} , *E. Lange* és *R. Berger*¹² szerint AgJ/Ag^+ rendszernél 10^{-8} , egyéb esetekben *Vázsonyiné Zilahy Ágota*¹³ vizsgálatai szerint 10^{-6} mol pro lit. körül van. Ha egyik fázisban ennél lényegesen kisebb az illető alkatrész koncentrációja, a potenciálra nézve



5. ábra.

befolyást nem gyakorol. Az átmeneti koncentráció-intervallum a *Nernst-* és a *nem Nernst-féle* potenciál között — tehát az a tartomány, melyben a fém saját ionjai még gyakorolnak ugyan némi befolyást a potenciálra, de azt teljesen megszabni már nem tudják — aránylag szűk: egy-két tizedes hatvány¹⁴ s jellemző rá nézve, hogy az elektród fém-ion koncentrációjának kis változása nagy potenciál-változást hoz létre.

¹⁰ Lásd: Hb. d. Exp. Phys. XII. 2. 274 (1933).

¹¹ Loc. cit. továbbá Hb. d. Exp. Phys. XII. 2. 274 2. sz. jegyzet.

¹² Ú. o.

¹³ *Vázsonyiné Zilahy Ágota*: Híg amalgámok elektródpotenciáljairól. Doktori disszertáció. Budapest, 1936.

¹⁴ *Vázsonyiné Zilahy Ágota*: loc. cit.

Ha már most pl. az oxigénmentesített 0.85 n. NaBr oldatban a jól definiált potenciált (-0.285 volt, 0.1 n. kalomelelektródra vonatkoztatva) az oldott mercurio-ionok okoznák, ez azt jelentené — a higany normálpotenciálja 0.1 n. kalomelelektródra vonatkoztatva $+0.46$ V. lévén — hogy a Nernst képlet szerint számítva ebben az oldatban a mercurio-ionok koncentrációja 10^{-25} mol/lit. nagyságrendű, amely koncentrációban pedig a potenciálra már nyilván nem gyakorolhatnak befolyást.

Másrészt helyezzünk közönséges levegőtartalmú 0.1 n. NaNO_3 oldatba higany elektródot. Ennek potenciálja 0.1 n. kalomelelektróddal szemben -0.1 V. körül lesz. Ha az oldatot a higanyval néhány percig erősen keverjük, vagy a higanyt az oldatban csepegtetjük s utána ismét megmérjük a potenciált, azt kb. $0.2-0.3$ voltal pozitívabbnak találjuk. Hosszabb ideig levegőt fúvatva az oldaton keresztül, még pozitívabbá válik a potenciál. Ha a fenti -0.1 V. potenciálból számítjuk a Nernst képlet alapján a mercurio-ionok koncentrációját, még mindig lényegesen kisebb érték adódik a kritikus $10^{-6}-10^{-8}$ körüli koncentrációnál. Ez azt jelenti, hogy még levegőtartalmú oldatban sem képződik, ha higanyelektrodot helyezünk bele, azonnal annyi higany-ion, hogy jól definiált Nernst-féle potenciált megszabhasson. Az oldott oxigén hatására azonban csakhamar fog annyi higany oldatba menni, hogy elérje a kritikus koncentrációt, melynél már a potenciálra befolyást gyakorol, ha nem is szabja azt meg teljesen. A levegőtartalmú oldat viselkedése teljesen megfelel ennek a feltevésnek.

Ha pedig a levegővel telített oldat oxigéntartalma is rövid időn belül legfeljebb annyi higanyt képes oldatba vinni, hogy ez a kritikus koncentrációt elérje, a készülékemben, leírt módon kezelt oldatról, mely legalább is nagyságrendileg biztosan kevesebb oxigént tartalmaz, joggal feltehető, hogy a még esetleges nyom oxigéntartalma folytán oldatba jutó higany-ionok mennyisége oly csekély, hogy azok a potenciálra befolyást sem gyakorolhatnak, annál kevésbbé szabhatják azt meg. Ezt támogatja az a tapasztalat is, hogy a kísérleti részben leírt módon hidrogénnel telített tiszta kétszer desztillált vízben mind a felső, mind az alsó elektród potenciálja reprodukálhatatlan és ugyanazon kísérleten belül is több tized voltal ingadozó, annak jeléül, hogy nincsen jelen potenciálmeghatározó alkatrész.

A priori lehetne még gondolni a hidrogénre, mint potenciálmegszabó alkatrészre. Hogy azonban a hidrogénnek jelen esetben más szerepe nincsen, mint az oxigén eltávolítása, erről oly módon győződtem meg, hogy néhány kísérletet gondosan oxigénmentesített nitrogéngázzal végeztem, amikor is teljesen a hidrogénes kísérleteknek megfelelő értékek adódtak. Néhány ilyen mérés eredményét a III. táblázatban közlöm.

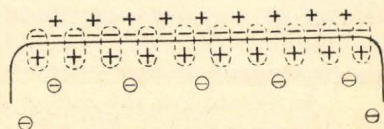
Fel kell tehát tételeznünk, hogy a mért potenciálok nem a higany-ionok által megszabott Nernst-féle, hanem „idegen-ionos” potenciálok, melyeket elsősorban az oldatban jelenlévő anionok minősége és koncentrációja szab meg.

III. táblázat.

| A kísérlet száma | Elektrolit | C_x g/mol/lit. | $a\pm$ | Alsó elektród Volt | Felső álló el. Volt | Csepegő elektród Volt |
|------------------|------------------|------------------|--------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 45 | NaClO_4 | 0.11 | 0.084 | -0.08 | -0.06 | -0.557 |
| 44 | NaCl | 0.13 | 0.10 | -0.06 | -0.05 | -0.555 |
| 46 | NaJ | 0.12 | 0.094 | -0.441 | -0.440 | -0.785 |

E potenciálok kialakulását a következőképpen képzelhetjük: ha az oldatban kapilláráktív anionok vannak jelen, ezek saját adszorpcióképességüknel fogva adszorbeálódnak a higany felületén — mint ezt az elektrokapillárgörbe sajátosságai is mutatják¹⁵ — s negatív töltésüknel fogva influencia útján megkötnék a higanyfelületen bizonyos mennyiségű pozitív töltést. Ennek megfelelőleg a higany belsejében bizonyos nagyságú negatív töltés felszabadul. Minél jobban deformálható, minél erősebben kapilláráktív az illető anion és minél nagyobb a koncentrációja, annál nagyobb lesz a higanyfelületen megkötött pozitív, tehát a higanyban felszabaduló negatív töltésmennyiség és az oldat-higany határfelületen az abszorbeált ionok okozta kettősrétegben a potenciálesés: a higany potenciálja annál negatívabb.¹⁶ A kettős réteg szerkezetét pl. NaJ oldatban a 6. ábrán láthatjuk.

A higanyban a megkötött pozitív töltések mind az oldat/higany határfelületen helyezkednek el, míg a felszabaduló negatív töltések a higany, ill. a vele összekötött egyéb fémes vezetők egész felületére fognak eloszlni. — Mi fog történni, ha a higanyt az oldatban csepegtetjük? Mivel a fentiek szerint jelen esetben a higanyban, az



6. ábra.

oldattal való érintkezési felület közelében, több a pozitív, mint a negatív töltés, világos, hogy a csepegtetés kezdetén minden leeső csepp higany több pozitív, mint negatív töltést fog tartalmazni. Ennek az eredménye pedig az lesz, hogy a felső higany negatív töltődik fel az oldattal szemben. Tehát potenciálkülönbség jön létre a felső higany és az oldat között, csakúgy, mintha a felső higanyt katódosan polároznók. Ezt a jelenséget „önpolározódásnak” is nevezhetjük.

Az elektrokapillárgörbe elmélete szerint, ha az oldattal érintkező higanyt polározzuk, ez azt jelenti, hogy azt a dinamikai egyensúlyt, mely egy nem polározott higanyfelületen az adszorbeálódó és deszorbeálódó ionok közt fennáll, megzavartuk és pedig: katódos polározással az anionok adszorbeálódását gátoljuk, deszorbeálódását elősegítjük. Azaz katódos polározással viaszorítjuk a higanyfelüle-

¹⁵ Lásd A. Frumkin: Die Elektrokapillarkurve. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. VII. 235 (1928).

¹⁶ Lásd az I. táblázatot és a 4. ábrát.

ten az anion-adszorpciót. (Lásd különösen az elektrokapillárgörbe leszálló ágát.)¹⁷ Az anionadszorpció visszaszorításának eredménye pedig az lesz, hogy a higanyfelületen lévő, anionok által megkötött pozitív töltés mennyisége szintén csökkenni fog, a higany felületi feszültsége pedig növekszik. (Lásd az elektrokapillárgörbe felszálló ágát.) Ha a polározó feszültséget külső E. M. E. alkalmazásával magunk szabjuk meg s azt egyre növeljük, ismeretes, hogy elérkezünk egy olyan polározó feszültséghez, melynél a higany felületi feszültsége maximumot ér el. (Mikor a higany felületi szabad töltése zérus.) De ezen túl is haladhatunk, mikor is a higany felületi feszültsége ismét csökken. (S ezzel együtt kell, hogy felületi töltése ellenkező előjellel ismét növekedjék.)

Már most kérdés, hogy a csepegő elektród esetében, hol, mint láttuk, a felső higany önként katódosan polározódik, milyen feszültségig fog haladni ez az „önpolarizáció”? Itt is, miként a közönséges polározásnál, a polározó feszültség — jelen esetben a felső higany negatív töltésének — növekedésével az anionadszorpció mindjobban visszaszorul, s vele együtt a higanyfelület pozitív töltése egyre csökken mindaddig, míg 0-vá nem válik. Ennél tovább természetesen az önpolározódás nem haladhat, mert a csepegő higanyfelületnek akkor negatív töltésének kellene lennie, ez pedig ha eredetileg volna is, csepegés esetén éppúgy eltávoznék, mint a pozitív. — Tehát a csepegő elektródon önként ugyanaz a helyzet áll elő, mint a külső feszültség alkalmazásával az elektrokapillárgörbe maximumáig polározott álló higanyelektródon: az oldat és higany határfelületén kialakuló kettős réteg olyan lesz, hogy a higanyfelület szabad töltése 0 legyen.

Az ilyenfajta méréseket általában levegőtartalmú oldatokban és kis higanyionkoncentrációnál, *Paschen-féle csepegő elektróddal*¹⁸ szoktak végezni, melynek felületnövekedési sebessége (cseppképződési sebessége) sokkal nagyobb, mint a jelen kísérletekben használt túlfolyó elektródé.¹⁹ Mégis, ha összehasonlítjuk a *Paschen-féle* csepegő elektród potenciálját, ill. polározással az elektrokapillárgörbe maximumának megfelelő potenciálra kapott adatokat jelen dolgozat csepegő elektród értékeivel, azt látjuk, hogy ezek igen jól egyeznek.

IV. táblázat.

| Az E. K. G. maximuma ²⁰ | | | Saját méréseim | | |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|---------------------------|------------------|
| Elektrolit | C _x g/mol/lit. | φ max. Volt | Elektrolit | C _x g/mol/lit. | Csepegő el. Volt |
| NaClO ₄ | 1 | —0·60 | NaClO ₄ | 1·08 | —0·583 |
| KCl | 1 | —0·61 | NaCl | 1·18 | —0·610 |
| KNO ₃ | 1 | —0·61 | NaNO ₃ | 1·38 | —0·612 |
| KBr | 1 | —0·70 | NaBr | 0·853 | —0·681 |
| KCNS | 1 | —0·77 | KCNS | 1·10 | —0·770 |
| KJ | 1 | —0·87 | NaJ | 1·09 | —0·875 |
| K ₂ S | 0·5 | —0·97 | Na ₂ S | 0·514 | —1·124 |

¹⁷ A. Frumkin: loc. cit. 252 old.¹⁸ F. Paschen: loc. cit. vagy A. Frumkin: loc. cit.¹⁹ Lásd a kísérleti részben.

(Néhány ilyen *Frumkin* által²⁰ megadott értéket összehasonlítás kedvéért saját mérésem megfelelő értékeivel együtt a IV. táblázatban közlök.) — Viszont ilyen túlfolyó elektróddal levegőtartalmú oldatban közel sem kaphatjuk meg az elektrokapillárgörbe (EKG) maximumának megfelelő potenciált. Pl. 0.1 n. NaNO_3 levegőtartalmú oldatában mintegy 0.4 voltal pozitívabb értéket kapunk.

E jelenségeket a következőképpen magyarázhatjuk: ha higanyionok a fentemlített kritikus (10^{-6} – 10^{-8} körüli) vagy annál nagyobb koncentrációban vannak jelen az oldatban (pl. levegőtartalmú NaNO_3 oldat), akkor ezek — szintén adszorpciót szenvedve a higanyfelületen — befolyást gyakorolnak az elektród potenciáljára. Már most, ha túlfolyó elektróddal van dolgunk, vagyis a felületnövekedés sebessége kicsiny, akkor már kevés számú higanyion adszorpciója (vagyis a friss higanyfelületre való leválása) is a potenciál megszabásában lényeges szerepet játszik. A túlfolyó elektród tehát levegőtartalmú oldatban nem adja az EKG maximumának megfelelő potenciált, hanem ennél pozitívabbat. Viszont ha a felületnövekedés sebességét lényegesen növeljük (*Paschen*-féle csepegő elektródot alkalmazunk), ugyanezen oldatban elérhetjük az EKG maximumát, mert a jelenlévő csekély higanyionmennyiség, ilyen nagy felületnövekedési sebesség esetén már nem tud annyi pozitív töltést közölni adszorpciója folytán a higannyal, hogy ez a potenciálkülönbségre befolyást gyakoroljon. Viszont, ha már eredetileg nincsen az oldatban annyi higanyion, hogy a potenciálra befolyást gyakorolhasson, mint jelen kísérletekben, akkor már aránylag kis felületnövekedés esetén is (túlfolyó elektróddal) eléri a csepegő elektród potenciálja az EKG maximumának megfelelő értéket.

A csepegő elektród működésének ilyenén értelmezése teljesen összhangban van minden eddig ismert kísérleti tapasztalattal és épp oly jól magyarázza a kísérleti tényeket, mint formálisan az a régebbi elmélet, mely a csepegő és álló elektródok közti potenciálkülönbséget, mint egyszerű higanyion-koncentrációs elemet fogta fel s fizikailag rendkívül valószínűtlen feltevésekkel volt kénytelen dolgozni. Így pl. a csepegő elektród környezetében igen vékony folyadékrétegen belül, rendkívül nagy higanyion-koncentrációesést kellett feltételeznie, másrészt azt, hogy a higanyionok még 10^{-20} – 10^{-40} koncentrációban is ilyen kitűnően definiált potenciált képesek megszabni.²¹

Hasonlítsuk össze ugyanazon oldatokban a csepegő és álló elektródok potenciálját. (Lásd 4. és 5. ábra.) Akkor azt tapasztaljuk, hogy pl. a klorid oldatokban az álló elektród mintegy 0.50 voltal pozitívabb a csepegőnél; ha az anionok sorában a növekvő deformálhatóság sorrendjében, tehát egyre kapilláraktívabb anionok felé haladunk (I. táblázat sorrendje) ez a különbség a csepegő és álló elektródok közt egyre csökken. Sőt cianid és szulfid oldatban már az álló elektród potenciálja kevéssel negatívabb, mint a csepegő elektródé. Ez a különbség tulajdonképpen az álló higany felületi töltését méri. Ha ugyanis a csepegő elektród potenciálja nem külön-

²⁰ A. *Frumkin*: loc. cit. 254 old. A *Frumkin*nál normal-kalomelelektrodra vonatkoztatott értékeket 0.1 n. kalomelelektrodra számítottam át.

²¹ V. ö. M. *Andauer*—E. *Lange*: Z. f. phys. Chem. (A) **162**. 241 (1932).

bőzik az álló elektródétól, vagyis úgynevezett „null-oldat“-tal²² van dolgunk, ezt úgy értelmezhetjük, összhangban az elektrokapillárgörbe elméletével, hogy ebben az oldatban a higany felületi töltése 0. *Ha az álló elektród pozitívabb a csepegőnél, ez azt jelenti, hogy az álló higanyfelületnek pozitív, ha pedig negatívabb, akkor az álló higanyfelületnek negatív töltésűnek kell lennie az illető oldatban.* Azaz a fentiek szerint, míg a klorid oldatban az álló higanyfelületnek eredetileg nagy pozitív töltése van, ez a bromid oldatban már kisebb, jodidban, rhodanidban még kisebb, végül cianid és szulfid oldatban már kis negatív töltéssel kell bírnia.

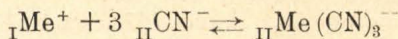
Ezt a tényt az előbbiekkal összhangban egyszerűen értelmezhetjük. A higanyfelületen jelenlévő pozitív töltések, melyek a higany felületi feszültségét csökkentik, nem tekinthetők teljesen szabadoknak. Ezek ugyanis az oldatban lévő anionokkal többé-kevésbé szoros kapcsolatban állnak. És pedig minél kapilláraktívabb az anion, annál szorosabb lesz a kapcsolat közte és a higany felületén lévő pozitív töltés között, mely utóbbit egyszerűen higanyionként is foghatunk fel. *E higanyion és az adszorbeált anion mintegy dipolnak tekinthető.*

Tehát minél nagyobb mértékben kapilláraktív az anion, annál kevesebb pozitív töltés fog a felületen ténylegesen a higanyhoz számítani s annál nagyobb része „quasi Hg ion-anion vegyület“ (tehát pl. mercuriodid) alakjában lesz jelen a Hg/oldat határfelületen. S mivel — egyre erősebben kapilláraktív anionos oldatok felé haladva — a higanyban felszabaduló negatív töltés növekszik (lásd fentebb), viszont a felületen megkötött pozitív töltésnek annál nagyobb része mintegy „kilép“ a felületből, érthető, hogy a higany-oldat határfelületen legnagyobb mértékben kapilláraktív cianid és szulfid ionok oldatában a higanyfelület már kis negatív töltésre tesz szert.

Amint látjuk, e fejtegetések nyomán a kísérleti tapasztalatokkal megegyező eredményre jutottunk. Látható, hogy fenti hipotézisek segítségével mind a jelen kísérletek, mind a csepegő elektród jelenségei kielégítően értelmezhetők s e hipotézisek jól illeszkednek az elektrokapillárgörbe elméletébe.

Bár nem tartozik szorosan véve ez értekezés keretébe, mégis néhány szóval megemlítem azt az e kérdésekkel kapcsolatban felmerülő problémát is, miként kell értelmeznünk a fémek potenciálját, saját ionjainak komplex oldataiban?

Erre nézve F. Haber²³, továbbá M. Andauer—E. Lange²⁴ dolgozatai irányadók. Szerintük komplex oldatokban más a potenciálmegszabó folyamat, mint egyszerű fémsó oldatokban. Míg ez utóbbi esetben a fémion az oldatba jutva hidratálódik, addig pl. cianid ionos komplex oldatban a potenciálmegszabó folyamat ilyenféleképpen gondolható:



²² Lásd pl. W. Palmaer: Z. f. phys. Chem. 59. 129 (1907.)

²³ F. Haber: loc. cit.

²⁴ M. Andauer—E. Lange: Z. f. phys. Chem. Bodenstein—Festband: 247. (1931.)

(ahol Me általában valamely fém, a balra alul írt római számok pedig a fázist jelölik; a stöchiometriai összetétel természetesen a cianid ionok feleslegétől függ). Ennek a folyamatnak pedig természetesen egészen más (negatívabb) a normálpotenciálja, mint a fémion egyszerű hidratálódási folyamatának.

Az ilyen oldatokban mért potenciálok közel állnak az ugyan-ezen oldatokban saját fém-só nélkül mért, tehát „idegen-ionos“ potenciálokhoz, csak pozitívabbak ezeknél. Ez érthető is, mert az idegenionos adszorpciós potenciál kialakulását éppen úgy értelmeztük (l. fentebb), hogy a higany-oldat felületen az adszorpciós kémiai erőök folytán „quasi Hg ion-anion vegyület“ jön létre.

Összefoglalás.

Gondosan oxigénmentesített vizes „idegen-elektrolit“ oldatokban vizsgáltam a higany elektrokémiai viselkedését. Ilyen körülmények között a higany potenciálja, mely kapilláraktív anionos oldatokban néhány millivoltra jól definiáltnak mutatkozott, elsősorban az anion anyagi minőségétől, koncentrációjától függ és pedig közelítőleg arányosan változik az oldat ionaktivitásának logaritmusával. A vizsgált kationok általában, első közelítésben nem befolyásolják az elektród potenciálját, a Tl és Pb azonban a csepegő elektród potenciálját lényegesen pozitívabbá teszik.

Ugyanezen oldatokban már túlfolyó (overflowing, tehát nem *Paschen*-féle) csepegő elektródon, azaz kis felületnövekedési sebesség mellett is beáll az elektrokapillárgörbe maximumának megfelelő potenciál, míg oxigéntartalmú oldatokban ez nem történik meg. A kísérleti eredmények arra mutatnak, hogy a csepegő és álló higany-elektrodok közti potenciálkülönbséget nem mint higanyion koncentrációs elemet kell felfognunk, hanem a csepegő effektus a higany/oldat határfelületen történő anionadszorpció következtében a csepegő elektród katódos „önpolározódásának“ eredménye. Ez a hipotézis kielégítően értelmezi jelen dolgozat eredményeit, valamint a csepegő elektród működését és jól illeszkedik az elektrokapillárgörbe elméletébe.

* * *

Kísérleteimet a budapesti kir. magy. Pázmány Péter Tudományegyetem *III. számú kémiai intézetében* végeztem. Hálás köszönettel tartozom elhunyt professzoromnak, az intézet volt igazgatójának, néhai *Dr. Buchböck Gusztáv* egyet. ny. r. tanár úrnak, aki e témára figyelmemet felhívta s munkámat értékes tanácsaival és jóakarátú támogatásával vezette, továbbá *Dr. Erdey-Grúz Tibor* adjunktus, egyet. magántanár úrnak állandó szíves támogatásáért és sok értékes diszkusszióért.

Elektrochemisches Verhalten des Quecksilbers in „fremdionigen“ Lösungen.

Es wurde das elektrochemische Verhalten des Quecksilbers in sorgfältig sauerstoff-frei gemachten fremdionigen Lösungen untersucht. Das Potential des Quecksilbers hängt in solchen Lösungen hauptsächlich von der Beschaffenheit und Konzentration des Anions ab und ist bei Gegenwart kapillaraktiver Anionen auf einige mV konstant. Das Potential ändert sich annäherungsweise proportional mit dem Logarithmus der Ionenaktivität der Lösung. Von den untersuchten

Kationen haben die der Leichtmetalle keinen merklichen Einfluss auf das Potential des Quecksilbers, durch Schwermetallkationen wird es aber in positiver Richtung verschoben.

In diesen sauerstoff-freien Lösungen stellt sich das Potential des Maximums der Elektrokapillarkurve, schon an langsam tropfender „overflowing“ Elektrode (also nicht an Paschenscher Tropfelektrode!) ein, in sauerstoffhaltigen Lösungen geschieht dies hingegen nicht.

Die Resultate weisen dahin, dass die Potentialdifferenz zwischen der stehenden und tropfenden Quecksilberelektrode nicht als durch ein Quecksilberionkonzentrationselement hervorgerufen betrachtet werden kann, sondern dass eine durch Anionenadsorption bedingte „Selbstpolarisation“ der tropfenden Elektrode die Ursache des Effektes ist

Paul Szarvas.

α -Aryl- β -amino- és β -hidroxilaminopropanolok új szintézise.

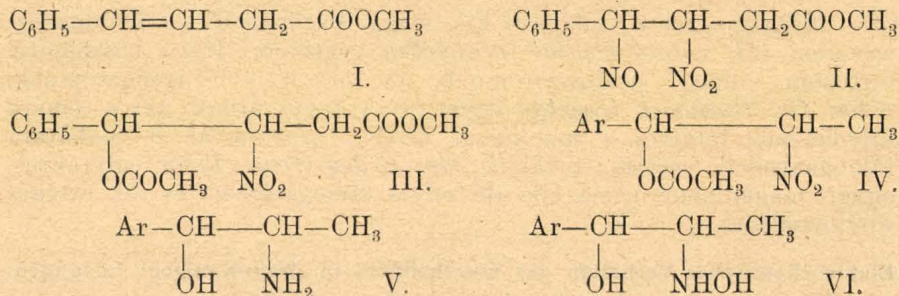
Új adatok a megfordítható acylvándorláshoz.

Ifj. Bruckner Győző-től.

Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerészi Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgató: Dr. Szent-Györgyi Albert.

Érk. 1936. V. 30.

A nitrositek szerkezetkutatásával kapcsolatban Wieland¹ megállapította, hogy a γ -phenyl-isocrotonsavas methylester (I.) ψ -nitrositje (II.)² fölös ecetsavanhidrid és kevés tömény kénsav hatására nitrózus gázok fejlődése közben elbomlik. A reakcióelegyből kevés γ -phenyl- γ -acetoxy- β -nitro-vajsavmethylester (III.) nyerhető ki. Kézenfekvő gondolat volt e reakciót a könnyen hozzáférhető propenyl-láncú phenoléterek ψ -nitrositjeire átvinni. Ha t. i. ily módon jó eredménnyel eljutnánk a β -nitro-propanol-acetat α aryl-származékaihoz (IV.), új alapot nyernénk a praeparatív szempontból fontos β -amino- és β -hidroxil-amino-propanol α -aryl-származékainak (V., ill. VI.) racionalis szintéziséhez, feltéve természetesen, hogy a nitrovegyület (IV.) megfelelő redukciója is kielégítő módon valósítható meg.



¹ Ann. d. Chem. **329**, 225 (1903).

² Egyszerűség kedvéért a monomer termék képletét adom meg. A kristályos ψ -nitrositek dimer szerkezetűek; v. ö.: O. Piloty, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 3090 (1902); H. Wieland, Ber. d. D. Chem. Ges. **36**, 2558, 3020 (1903); Ann. d. Chem. **328**, 154 (1903), **329**, 225 (1903).

Fenti elgondolás alapján kísérleteket végeztem a methylisoeugenol, isosafrol és isoeugenol-acetat ψ -nitrositjeivel. Szisztematikus vizsgálatok tanulságai alapján sikerült nemcsak a nitrovegyület (IV.) racionális szintézisét, hanem ennek redukcióját is igen jó eredménnyel megvalósítanom. E vizsgálatok folyamán az $O \rightarrow N$ és $N \rightarrow O$ irányú megfordítható acylvándorlások új eseteivel találkoztam, amelyek az ilyen típusú acylvándorlások sokat vitatott mechanizmusának ismeretéhez új adatokat szolgáltatnak. Vizsgálataim eredményeit részletesen csak a methyl-isoeugenollal kapcsolatban ismertetem, mint később látni fogjuk, az isosafrol és isoeugenol-acetat analóg származékainak vizsgálata lényegileg azonos eredményekhez vezetett.

Methyl-isoeugenol származékok.

A methyl-isoeugenol- ψ -nitrosit (VII.)² készítésére az irodalomban több leírást találunk ugyan,³ de mind e módszerek alkalmazása legfeljebb csak 45%-os kitermeléshez vezet. Itt nem részletezhető megfontolások arra a feltevésre vezettek, hogy a nitrositkészítésnél a levegő gyakorlati értelemben vett kizárása a termelést lényegesen megjavítaná. E feltevés jogosságát igazolták a kísérletek; fenti elv alkalmazásával, a kísérleti részben leírt módon, a nitrosittermelés valamennyi vizsgált propenylláncú phenol-aethernél 70%-ra volt növelhető.

A methyl-isoeugenol- ψ -nitrosit átalakítása α -(3,4-dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol-acetáttá (VIII.) ecetsavanhydrid és kevés ecetsavanhydridben oldott tömény kénsav hatására könnyen elvégezhető s a reakció egységes irányban folyik le. Nagyobb mennyiségű nitrosit feldolgozásánál kénsav helyett célszerűbbnek bizonyult foszforsavat katalizátorként alkalmazni.⁴ A nitro-propanol származék szerkezetét igazolja következő reakciója: a vegyület híg alkoholos-vizes kálilúgban könnyen oldódik; savanyításra — előzetes színmélyülés után — csakhamar β -nitro-methyl-isoeugenol (IX.) válik ki az oldatból. E reakciónak a vegyület szerkezetével összhangban álló mechanizmusát már leírtam az analóg asaron-származék ismertetésével kapcsolatban⁵ s már ott utaltam arra is, hogy a reakció az acetylgyök rendkívül laza kötéseire enged következtetni.

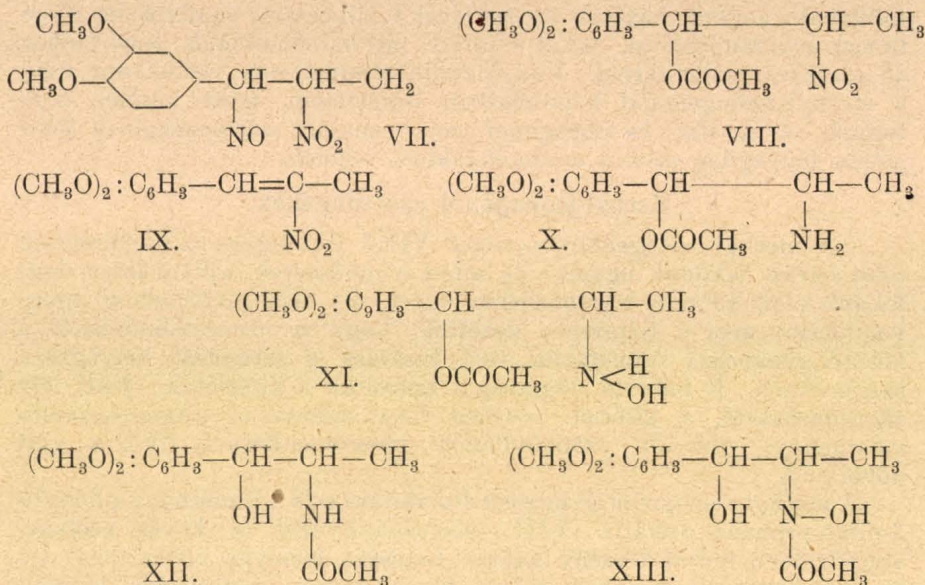
A nitrovegyület (VIII.) redukcióját elektrolizises módszerrel savanyú közegben valósítottam meg. A redukció végtermékén, az α -(3,4-dimethoxy-phenyl)- β -amino-propanol acetátján (X.) kívül az α -(3,4-dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol acetátjának (XI.) képződése is megfigyelhető volt. Rendszeres kísérletsorozatokról leszűrt tanulságok alapján a redukciót oly módon sikerült szabályoznom, hogy főleg vagy csak az amino-vegyület, vagy pedig csak a hidroxilamino-származék képződjön. A redukciós folyamat irányításánál nemcsak az árammennyiség, áramsűrűség és hőfok visznek szerepet, hanem sokkal nagyobb mértékben a katód anyagi minősége. Ha amino-

³ A. Angeli, Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 3994 (1891); Malagnini, Gazz. Chim. Ital. **24**, II. (1894); E. Rimini, Gazz. Chim. Ital. **34**, II. 281 (1904); O. Wallach, Ann. d. Chem. **332**, 335 (1904).

⁴ Bővebben I. kísérleti részben (isosafrol- ψ -nitrosit átalakítása.)

⁵ Magyar Chemiai Folyóirat **40**, 52 (1934).

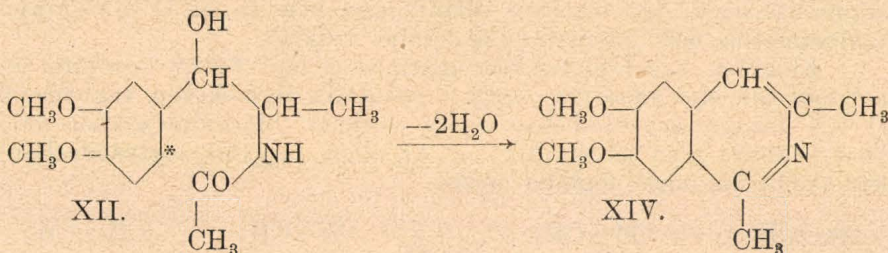
vegyületet akarunk előállítani, kémiaiilag tiszta ólomfelülettel bevont katódot kell alkalmaznunk. Ha a közbülső hidroxilamino-származéknál a redukción folyamatot meg akarjuk állítani, technikai ólomból vagy vörösrézről készült katódot alkalmazunk.



A redukción folyamat után nyert, nátriumacetáttal csökkentett savanyúságú oldat vakumban való töményítésénél kristályos termék válik ki, melynek elemi összetétele a szabad hidroxilamino-bázis (XI.) képletének felel meg; e vegyület tárgyalására később térek rá. A szódával lúgosított szüredékből kloroformmal egy másik kristályos termék extrahálható, melynek tapasztalati képlete az aminos-vegyület (X.) képletével megegyezik. E származék közlebbi vizsgálatánál kitünt, hogy tulajdonságai a feltételezett szerkezettel nem hozhatók összhangzásba. Így többek között methyljodiddal, savkloridokkal nem volt reakcióba vihető, tartarátot és pikrátot nem képez, továbbá 10%-os alkoholos kálilúggal huzamosabb ideig tartó forralásra sem szappanosítható el. Az aminoszármazék e passzív viselkedéséből arra kellett következtetni, hogy ez nem az aminos-propanolszármazék O-acetátja (X), hanem ennek acylvándorlás folytán képződött izomérje: az aryl-amino-propanol N-acetylezett származéka (XII.). E következtetés helyességét kétséget kizáróan igazolta az a tény, hogy a termék foszforoxikloriddal kiváltott intramolekulás kondenzációval 1.3 dimethyl-6.7-dimethoxy-isochinoliné (XIV.) alakul át.

A redukción folyamat közbülső termékeként képződött hidroxilamino-származék közlebbi vizsgálatánál kitünt, hogy az O→N-irányú acylvándorlás itt is bekövetkezett s a termék sajátságai az N-acetylezett hidroxilamino-származék (XIII.) várható sajátságaiival állanak összhangban. A mondottakat következő kísérletek igazolják: 1. a termék alkoholos kálilúggal számottevően nem szappanosítható el, 2. alde-

hydekkel (pl. formaldehyd) nem reagál⁶ és 3. híg lúgokban azonnal oldódik,⁷ míg híg savakban csak nagyon lassan oldódik.⁸



Ezek után önként felmerül a kérdés, hogy a redukciós származékok készítésének melyik fázisában játszódik le az acylvándorlás. E kérdésre feleletet ad az a kísérletileg alátámasztható tény, hogy az acylvándorlás fordítható. A szabad bázisok ugyanis (X. és XI.) nem létképesek, hanem úgyszólván képződésük pillanatában a megfelelő N-acetylezett származékokká (XII. és XIV.) alakulnak át. Ezzel szemben a bázisok klórhidrátjai állandó vegyületek. Ezek a megállapítások következő tapasztalatokon alapulnak: Ha az acetyl-amino-származékot (XII.) híg sósavban oldjuk, majd az oldatot vakuumban szobahőmérsékleten bepároljuk, hosszú tűkben kristályosodó klórhidrátot nyerünk, mely a primér aminocsoport reakcióját adja, de amelyből foszforoxiklorid hatására isochinolinbázis nem képződik. Utóbbi körülmény kizárja annak a lehetőségét, hogy e termék az acetyl-amino-vegyület (XII.) labilis klórhidrátja¹¹ lenne. A termék valamennyi tulajdonsága arra enged biztonsággal következtetni, hogy sósav hatására egy $N \rightarrow O$ irányú acetylvándorlás ment végbe, mely az aminopropanol-származék O-acetátja (X.) klórhidrátjának képződéséhez vezet. Ha e klórhidrát vizes oldatát meglúgosítjuk, azonnal végbemegy a fordított, vagyis $O \rightarrow N$ irányú acetylvándorlás, mely az N-acetylezett származék (XII.) képződéséhez vezet.

Analóg a helyzet a hidroxilamino-származéknál is. A híg lúgokban azonnal oldódó N-acetyl-származék (XIII.) híg savakban látszólag nem oldódik. Ha azonban szobahőmérsékleten huzamosabb ideig tesszük ki híg sósav hatásának, a termék lassan teljesen oldatba megy. Az így nyert savas oldat már hideg Fehling-oldatot azonnal erőlyesen redukál, tehát olyan tulajdonságot mutat, mint a helyettesítés nélküli hidroxilamino-csoportot tartalmazó vegyületek. Nyilvánvaló tehát, hogy a híg sósavban való lassú oldódás az acetylgyök $N \rightarrow O$ irányú vándorlásával kapcsolatos. Ennek az átalakulásnak végterméke, a hidroxilamino-propanol-származék O-acetátja (XI.), klórhidrátjának alakjában izolálható is. Ha ennek vizes oldatát szódával lúgosítjuk, $O \rightarrow N$ irányú acetylvándorlás következik be, mely az N-acetylezett származék (XIII.) lassú kiválásához vezet. A lúgos oldat hideg Fehling-oldattal szemben

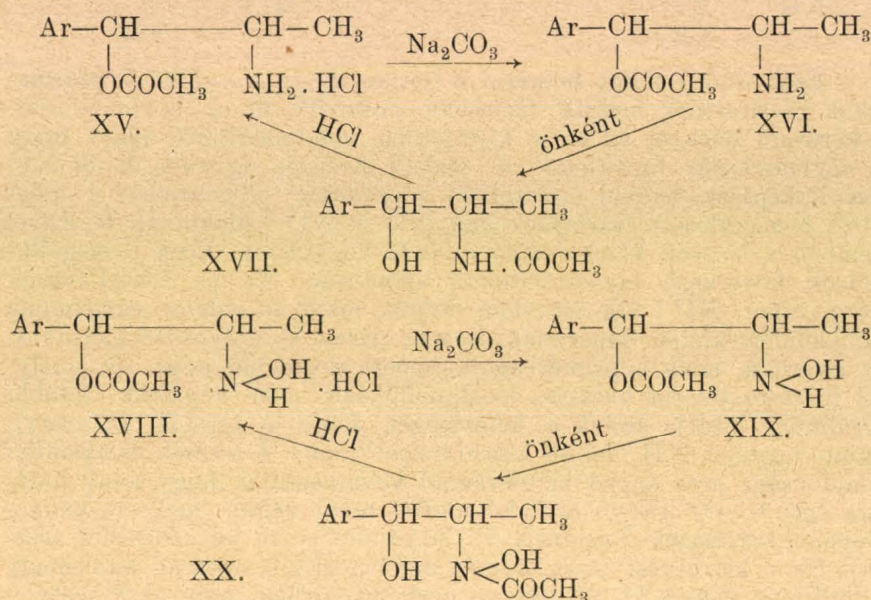
⁶ V. ö. E. Bamberger, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 941 (1900); **27**, 1556 (1894).

⁷ V. ö. E. Bamberger és H. Destraz, Ber. d. D. Chem. Ges. **35**, 1883 (1902) (acetyl-phenyl-hydroxylamin savkarakterre).

⁸ A híg sósavban való lassú oldódás már szerkezeti átalakulással kapcsolatos, melyről más helyen lesz bővebben szó.

megnyilvánuló redukáló képessége még bizonyos ideig tovább is megmarad, amiből arra lehet következtetnünk, hogy a szabad hidroxil-amino-bázisnak (XI.) bizonyos állandósága van és az $O \rightarrow N$ irányú acylvándorlás nem pillanatnyilag lefolyó reakció.

Előbbiek összefoglalásaként mármost a fent feltett kérdésre azt a biztos feleletet adhatjuk, hogy a redukciós termékeken végbemenő $O \rightarrow N$ irányú acylvándorlás csakis ezeknek klórhidrátjaikból való felszabadítása után következik be. Az előbb tárgyalt acylvándorlásokat alábbi két séma foglalja össze:



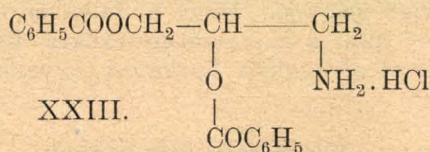
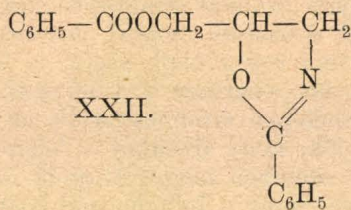
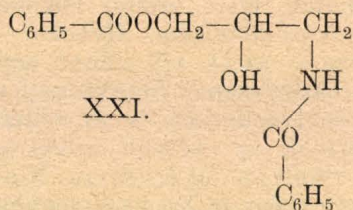
Alifás kötésű hidroxil- és amino-csoport között lejátszódó megfordított acylvándorlást *Bergmann* és *Brand*⁹ észlelték először. Vizsgálataik szerint a γ -amino-propylenglykol-N.O-dibenzoat (XXI.) foszforoxiklorid hatására átmenetileg egy oxazolin-származék (XXII.) klórhidrátjává kondenzálódik, mely aztán vízfelvétellel az O.O-dibenzoat (XXIII.) klórhidrátjává alakul át:

A szabad aminobázis nem létképes; ha sójából felszabadítjuk, azonnal az izomér O.N-dibenzoattá (XXI.) alakul vissza.

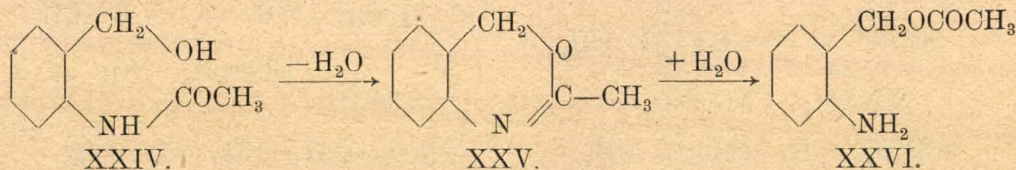
Bár az imént tárgyalt folyamat — a bruttoeredményt figyelembe véve — az általam az aminoszármazékoknál (X. és XII.) észlelt acylvándorlással közeli vonatkozásba hozható, mégsem lehet a *Bergmann* és *Brand* által megállapított mechanizmust fenntartás nélkül a mi esetünkre átvinni. Az általam vizsgált aminoszármazéknál (XII.) ugyanis az $N \rightarrow O$ irányú acylvándorlás feltűnően könnyen megy

⁹ Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 1280 (1923); v. ö. még: *S. Gabriel*, Ann. d. Chem. **409**, 305 (1915); *W. Böttger*, Ber. d. D. Chem. Ges. **16**, 629 (1883); *A. Einhorn* és *B. Pfyl*, Ann. d. Chem. **311**, 34 (1900); *J. H. Ransom*, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 199 (1900); *K. Auwers*, Ber. d. D. Chem. Ges. **33**, 1923 (1900); Ann. d. Chem. **332**, 159 (1904).

végbe. Már számított mennyiségű híg metanolos, sőt vizes sósavoldat kiváltja a folyamatot. Itt tehát olyan kísérleti körülmények szerepelnek, amelyeknél oxazolin-bázis közbenső képződése, különösen pedig ennek hidrolites bomlása nehezen volna elképzelhető. A mondottak dacára sem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk Auwers¹⁰



következő megfigyelését: az N-acetyl-o-amino-benzylalkohol (XXIV.) már híg hideg sósav hatására rövid időn belül az o-amino-benzylalkohol-O-acetát (XXVI.) klórhidrátjává alakul át s ennél az átalakulásnál a μ -methyl-phenpentoxazol (XXV.) klórhidrátja képződik közben is termékként:



Az intramolekulás izomér átalakulást tehát itt is egy intramolekulás, nem-izomér termékhez vezető kondenzáció vezeti be s így az acyl-vándorlás csak a reakció bruttoegyenlete alapján nevezhető intramolekulás izomér átalakulásnak. Habár — mint imént láttuk — hasonló vegyülettípusoknál intramolekulás kondenzáció híg sósav hatására is végbemehet, mégsem vihetjük át ezt a megállapítást a mi esetünkre, mivel a reaktív maghidrogén (XII-ben) az intramolekulás kondenzációval egy stabilis isochinolinbázis (ill. 3.4-dihidro-4-oxi-isochinolin-származék) képződése felé irányítani.

A hidroxilamino-származéknál észlelt acylvándorlás kétségtelenül az oxazolin-származék intermedier képződése ellen szól, mivel a közbülső származék képződéséhez szükséges H-atom a N-ről hiányzik. Ebből viszont világosan következik, hogy a hidroxilamino-származéknál észlelt megfordítható N-O-acylvándorlási folyamat a szó legszorosabb értelmében vett acylvándorlásnak tekinthető. Itt kívánom megjegyezni, hogy az irodalom megfordítható acylvándorlásról oxihidroxilamino-származékoknál eddig említést nem tesz. Az általam

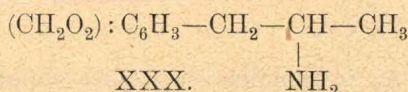
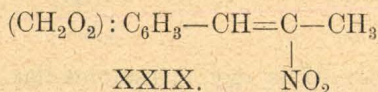
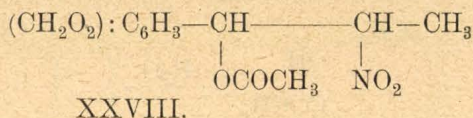
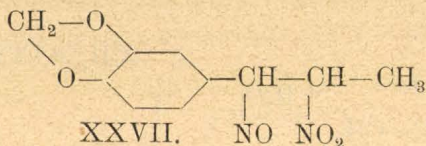
¹⁰ Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 2249 (1904).

észlelt eset az N-O-acylvándorlások okát és mechanizmusát illetőleg új megállapításokra adhat alkalmat.

Az acylvándorlás okát a molekulában uralkodó stabilizációs törekvésben kell keresnünk. Amint u. i. a β -helyzetű C-atomon valamilyen bázisos csoport (pl. $-\text{NH}_2$, $-\text{NHOH}$) alakul ki, az α -helyzetű acylgyök azonnal vándorlási készséget mutat, mert ezáltal bekövetkezhet a bázisos csoport intramolekulás közömbösítése. Ilyenkor — egyforma acylgyökök esetét is feltételezve — az $\text{O} \rightarrow \text{N}$ irányú acylvándorlás sebessége a β -helyzetű csoport bazicitásának függvénye lesz. Hasonlóképpen értelmezhetjük az $\text{N} \rightarrow \text{O}$ acylvándorlást is és feltételezhetjük, hogy ilyenkor a bázisos csoportnak az erősebb savval (pl. sósav) szemben megnyilvánuló nagyobb affinitása jut érvényre. Nincs kizárva, hogy e folyamatnál közbülső termékként az N-acetyl-vegyület labilis klórhidrátja¹¹ szerepel. Hogy a folyamatok finomabb mechanizmusa az *Ohle*¹² által a cukorszármazékokra felállított acylvándorlási mechanizmussal analógiába hozható-e, egyelőre biztonsággal meg nem mondható.

Isosafrol-származékok.

A methyl-isoeugenollal kapcsolatban tárgyalt reakciókat az isosafrolra is átvittem. A kísérleti eredmények a fent ismertetett eredményekkel teljesen analógok voltak.



Az isosafrol- ψ -nitrosit (XXVII.) eljárásom szerint igen jó kitermeléssel nyerhető. Ugyancsak jó termeléssel nyerhető az acetoxynitro-származék (XXVIII.), melynek szerkezete a belőle lúg hatására nyerhető β -nitro-isosafrolal (XXIX.) igazolható; utóbbi termék redukciója β -amino-dihidro-isosafrolhoz (XXX.) vezetett. A nitro-arylpropanol-acetat (XXVIII.) elektrolizises redukciója a megfelelő aminos és hidroxilamino-származékot szolgáltatva, melyeken az acylvándorlás ugyanúgy megfigyelhető volt, mint az analog methyl-isoeugenolszármazékokon. XV., XVII., XVIII. és XX. típusú vegyületeket izoláltam; viselkedésük a 86. oldalon feltüntetett sémának felel meg.

Különbség a két sorozatba tartozó analog származékoknál csak az acylvándorlások sebességében volt megállapítható. Az $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -acylvándorlás u. i. az isosafrol-származékoknál valamivel nehezebben megy

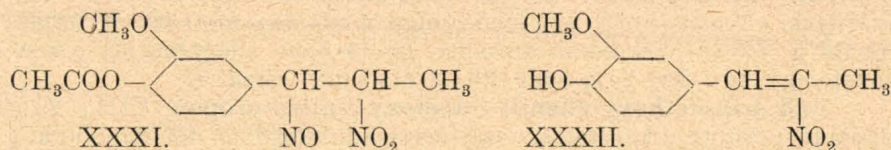
¹¹ V. ö. *Strecker*, Ann. d. Chem. **103**, 322 (1857); *Pinner* és *Klein*, Ber. d. D. Chem. Ges. **10**, 1896 (1877); *Colson*, Comp. Rend. Acad. Franc. **121**, 1155 (1895).

¹² *H. Ohle*, „Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse“ (München 1931) 92. oldal.

végbe. Ilyen fokozati, sőt ennél lényegesebb elvi különbségeket más analog methyl-isoegenol- és isosafrol-származékok közt is volt alkal-
mam megfigyelni;¹⁸ ebből az a következtetés vonható le, hogy az
azonos helyzetű methylen-dioxy- és dimethoxy-csoport az aromás
gyökök jellemét esetenként lényegileg egészen különböző módon befo-
lyásolhatja. E substituensnek kémiai jelleme közt tehát nagyobb külön-
ség van, mint amelyet általában feltételezni szokás.

Isoegenol-származékok.

Az isoegenol viszonylagos érzékenysége miatt a reakciókat
acetátján hajtottam végre. A jó termeléssel nyert acetyl-isoegenol-
 ψ -nitrosit (XXXI.) könnyen átalakítható a megfelelő acetoxi-nitro-
vegyületté (IV. típus), melyek szerkezete lúgos hidrolizissel igazolható:
vizes-alkoholos kálilúggal rázogatva, vörösvörös színnel oldatba megy,
savanyításra a hirtelen sárgaszínűvé változott oldatból β -nitro-isoege-
nol (XXXII.) válik ki.



Az acetoxi-nitro-származék (IV. típus) elektrolizises redukciója
a methyl-isoegenol és isosafrol hasonló módon nyert származékaival
teljesen analog tulajdonságú származékokat szolgáltatott. A megfelelő
hidroxilamino- és amino-származékok itt is izolálhatók voltak (XV.,
XVII., XVIII. és XX.; Ar = p-acetoxi-m-methoxy-phenyl) s rajtuk
az acylvándorlási jelenségek a 86. oldalon feltüntetett séma szerint
folynak le.

Az előbbieket folyamán láttuk, hogy a IV. típusú vegyületek
redukciójával rögtön az állandó, jól kristályosodó, N-acetylezett reduk-
ciós származékokhoz (XVII. és XX.) lehet eljutni. E vegyületekből
az aryl-alkanol-aminek (V.) és aryl-alkanol-hidroxilaminek (VI.) csakis
savas közegben vezetett hidrolizissel volnának nyerhetők. Sav hatá-
sára u. i. az acetylgyök az alkoholos hidroxil H-je helyére lép,
ahonnan — az α -acetoxi-csoport már ismert mozgékonyasága folytán —
könnyen leszakítható. Híg sósavval vezetett óvatos hidrolizissel való-
ban el lehetett jutni a megfelelő aryl-alkanol-aminekhez (V.). Hogy e
vegyületek szerkezetileg a nor-ephedrin, vagy a nor- ψ -ephedrin típu-
sát követik-e, annak vizsgálatába egyelőre nem bocsájtkoztam. Nehe-
zebben megoldható feladat az érzékeny aryl-alkanol-hidroxilaminek (VI.)
előállítás; e kérdés tárgyalására más közleményben fogok visszatérni.

Más irányban folytatott vizsgálataim tanúsága szerint preparatív
szempontból nem is fontos, hogy V. és VI. típusú vegyületek külön
izoláltassanak. N-acetylezett, igen könnyen hozzáférhető és igen állandó
származékaik (XVII. és XX.) ugyanis két egymást követő művelettel
desacetylezhetők és mindjárt oldatban átalakíthatók új, preparatív

¹⁸ Bruckner és Vinkler, Journ. f. prakt. Chem. **142**, 277 (1935).

szempontból fontos származékokká anélkül, hogy az érzékeny aryl-alkanol-amineket, illetve aryl-alkanol-hidroxilamineket (V. és VI.) külön izolálnunk kellene. Hogy ezzel a fogással hogyan tudunk ephedrin-típusú vegyületeket és spasmolytikus hatású isochinolinbázisokat felépíteni, arról más közleményben számolok be.

Kísérleti rész.

a) Methyl-isoeugenol-származékok.

Methyl-isoeugenol- ψ -nitrosit (VII.). 500 cm³-es porüvegbe 80 g nátriumnitritet, 100 cm³ vizet és 30 g 2 mm-es vakuumban frissen desztillált methyl-isoeugenolból készített 20%-os éteres oldatot viszünk be. A kapillárisal a külső levegőtől elzárt reakcióelegyhez kb. 6–8 órán belül 150 cm³ 20%-os kénsavat csepegtetünk. Mihelyt az eleinte zöldszerű éteres oldat megsárgul, a kristályos reakcióterméket azonnal szűrjük, vízzel, alkohollal, majd éterrel bőségesen mossuk. A fehér, mikrokristályos terméket szobahőfokon kénsavas vakuumexsiccatorban szárítjuk. Olvadáspontja bomlékonysága miatt nem mérhető. Kitermelés 32 g (72%). Széndioxid áramban gyorsabban adagolhatjuk a kénsavat; így egy 200 g-os adag kb. 3 óra alatt készül el.

α -(3.4-Dimethoxy-phenil)- α -acetoxy- β -nitro-propan (VIII.). 23 g finoman porított nitrositet 65 cm³ ecetsavanhidridben feliszapolunk s apránként — enyhe hűtés és erős kavarással — 2 cm³, 2 csepp tömény kénsavat oldva tartalmazó, ecetsavanhidriddel (vagy 2 cm³ ecetsavanhidridből és 2 cm³ 1:7 fs-ú foszforsavból készült oldattal) elegyítjük. Miután nitrózus gázok távozása közben a nitrosit csaknem teljesen feloldódott, a vörösesbarna oldatot vékony sugárban erősen kevert sok hideg vízbe csurgatjuk és az elegy keverését a reakciótermék teljes átdermedéséig tovább folytatjuk. A vízzel kimosott sárga nyersanyagot szárítás után kevés hideg éterrel digeráljuk, majd metanolból kristályosítjuk. Színtelen, durva prizmák. Olvadásp. 98°. Kitermelés tiszta termékből 187 g (73%).

3.985 mg anyag: 8.067 mg CO₂, 2.136 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₆N. Számított %: C 55.08 H 6.06.

Talált %: C 55.21 H 6.00.

Híg alkoholos kálilúgban eléggé gyorsan oldódik. A sárga oldatból savanyításra β -nitro-methyl-isoeugenol (IX.) válik ki. Metanolból zöldessárga, 74°-on olvadó kristályok. A nitrosit lúgos bontásával nyert termékkel¹⁴ azonosnak mutatkozott.

4.616 mg anyag: 10.00 mg CO₂, 2.563 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄N. Számított %: C 58.90 H 6.29.

Talált %: C 59.08 H 6.21.

α -(3.4-Dimethoxy-phenil)- β -acetyl-amino-propanol (XII.). 15.5 g finoman porított nitrovegyületet (VIII.) 100 cm³ jégacet, 200 cm³ alkohol és 13 cm³ konc. sósav elegyében feliszapolunk (részleges oldódás) és az elegyet diafragmába öntjük és ezt 20%-os kénsavba sülyesztjük. Katód: elektrolitólommal bevont, 3 cm átmérőjű, motorral forgatható, alul zárt ólomhenger, melynek a diafragmában levő

¹⁴ O. Wallach, Ann. d. Chem. 332, 335 (1904).

folyadékba merülő felülete kb. 100 cm². Anód: a diafragmát teljesen körülvevő ólom hengerpalást. A katód a folyadék mérsékelt keverése (végzi a forgó katód) közben az áramforrást bekapcsoljuk és az áram-sűrűséget közbeiktatott ellenállás segítségével 0.07 Amp/cm² értékre állítjuk be. Hőfok: 50—60 C°. A túlmelegedés megakadályozható az elektrolitbe merülő spirális hűtőcsővel vagy az egész cella külső hűtésével. Alkalmazott árammennyiség: az elméletileg szükséges kétszerese.

A folyamat befejezése után a víztiszta katolytot 12 g nátrium-acetát tömény vizes oldatának hozzáadása után csökkentett nyomás alatt, 55 C°-ot meg nem haladó hőfokon kb. 50 cm³-nyire bepároljuk. A nyert oldatot 100 cm³ vízzel való hígítás után rövid ideig jég között állni hagyjuk, hogy az esetleg képződött hidroxilamino-származék (XIII.) kiválását teljessé tegyük. A szódával lúgosított szűrédeket 10 cm³ híg nátronlúg hozzáadása után meglangyosítjuk, majd 70—80 cm³ meleg kloroformmal gyorsan és erőlesen átrázzuk. A még meleg kloroformos kivonatból csakhamar kezdetét veszi az acetyl-amino-vegyület (XII.) kristálykloroformot tartalmazó kristályainak kiválása, mely hűtésre teljessé lesz. A termék leszűrése után (9.6 g) nyert kloroformos anyalúgot a további kloroformos kivonatokkal egyesítve, bepároljuk és a maradékot — amennyiben olajos lenne — benzollal összedörzsölve, kristályosodásra készítjük (1.9 g). Kinyert hófehér nyersanyag mennyisége szárítás után: 11.5 g (9.6 + 1.9 g). Elemzéshez kevés kloroformból vagy kloroform-benzolból (1:2) kristályosítjuk. A szintelen, fénylő lapokból álló kristályokat 80°-on való szárítással kristályoldószerüktől (l. lent) megszabadítjuk. Olvadásp. 130—131 C°.

4.355 mg anyag: 9.84 mg CO₂, 2.951 mg H₂O.

C₁₉H₁₃O₄N. Számított %: C 61.62 H 7.56.

Talált %: C 61.62 H 7.58.

A termék vízben elég jól, alkoholban, methanolban igen jól, benzolban alig oldódik. Kloroformmal kristálykloroformos terméket ad, mely már szobahőfokon is eléggé gyorsan elmálik s így a kristály-oldószer és anyag mennyiségi aránya nem állapítható meg. Benzolból kristálybenzolt tartalmazó (3. mol anyag: 1 mol benzol) lapos tűk alakjában kristályosodik, melyek csak 80° körül vesznek el kristály-oldószerüket. A kristálybenzolos anyag elemzése:

5.161 mg anyag: 12.171 mg CO₂, 3.543 mg H₂O.

C₁₃O₁₉H₄N₃ · C₆H₆. Számított %: C 64.47 H 5.58.

Talált %: C 64.32 H 5.68.

1. 3-Dimethyl-6. 7-dimethoxy-isochinolin (XIV.). 2.5 g N-acetyl-amino-származékot (XII.) 20 cm³ kloroform és 3 cm³ foszforoxiklorid elegyében oldunk, az oldatot 3 órán át vízfürdőn forraljuk, majd 100 cm² forró vízbe öntjük. A kloroform elpárolgása után visszamaradó sósavas oldatot erősen meglúgosítjuk és a sárgás kristályos nyersterméket vízzel való mosás és ezt követő szárítás után ligroinból átkristályosítjuk. Szintelen tűk. Kitermelés 77%. Olvadásp. 121.5 C°. A termék híg sósavban igen könnyen oldódik, lúgosításra újra kicsapódik.

4.971 mg anyag: 13.062 mg CO₂, 3.152 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₃N. Számított %: C 71.69 H 6.95.

Talált %: C 71.67 H 7.09.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -amino-propanol-O-acetát (X.) klórhidrátja. $N \rightarrow O$ -acylvándorlás: 2.5 g N-acetyl-amino-származékot (XII.) 7.9 cm³ 4.7%-os metanolos sósavban oldunk és az oldatot porcelláncsészébe öntve CaCl₂-dal és szilárd KOH-dal töltött vakuum-exsiccatorban szobahőfokon bepároljuk. A nyert kristályos klórhidrát alkohol-éterből (2:1), vagy kloroform-benzolból (1:4) kristályosítható. Finom, szintelen tűk. Olvadásp. 174—175 C° bomlás közben. Vízben, alkoholban, kloroformban igen jól oldódik.

4.635 mg anyag: 9.14 mg CO₂, 2.928 mg H₂O. 6.385 mg anyag: 7.92 cm³ n/30-Na₂S₂O₃.

C₁₃H₁₉O₄N.HCl. Számított %: C 53.87 H 6.96 CH₃O 21.42.
Talált %: C 53.78 H 7.07 CH₃O 21.35.

$O \rightarrow N$ -acylvándorlás: a klórhidrát 1 g-jának tömény vizes oldatát szódaoldattal lúgosítjuk, majd meleg kloroformmal azonnal összerázzuk. A kloroforms kivonatból kinyert anyag azonos a redukcióval nyert N-acetyl-amino-származékkal (XII.).

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -amino-propanol (V.; Ar=3.4-(CH₃O)₂:C₆H₃-) klórhidrátja. 2 g N-acetyl-amino-származékot (XII.) 75 cm³ 1%-os metanolos sósavban oldunk s az oldatot 1 órán át tartó forralás után ritkított térben teljesen bepároljuk. Az amorfnak látszó maradék metanol-éterből kristályosítható. Kemény, szintelen tűk. Olvadásp. 184 C° bomlás közben.

4.575, 5.686 mg anyag: 8.944, 11.103 mg CO₂, 3.098, 3.785 mg H₂O. 10.28 mg anyag: 14.93 cm³ n/30-Na₂S₂O₃.

C₁₁H₁₇O₃N.HCl. Szám. %: C 53.31 H 7.33 CH₃O 25.06.
Talált %: C 53.32 53.26 H 7.57 7.44 CH₃O 25.02.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- β -(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol (XIII.) 160 cm³ alkohol, 80 cm³ jégecet és 12 cm³ konc. sósav elegyében feliszapolt 12 g nitrovegyületet (VIII.) 30 C°-on 0.04 Amp/cm² áramsűrűséggel elektrolitesen redukálunk. A berendezés ugyanolyan, mint az aminovegyület (XII.) készítésénél, csak az ólomfelület kémiai tisztaságára nem kell súlyt helyeznünk. Alkalmazott árammennyiség: az elméletileg számított 1.2—1.4-szerese. A katolytot 12 g nátrium-acetát tömény vizes oldatának hozzáadása után kis térfogatra pároljuk be csökkentett nyomás alatt, a maradékot jeges vízzel hígítjuk és jég között rövid ideig állni hagyjuk. A kivált hófehér kristályos terméket (a kiválás már a bepárlás folyamán megindul) vízzel bőségesen mosuk. Mennyisége 8.4 g (kitermelés 74%). Metanolból szintelen, durva prizmák alakjában kristályosodik. Olvadásp. 176 C° bomlás közben.

8.870 mg anyag: 8.243 mg CO₂, 2.47 mg H₂O. 5.090 mg anyag: 0.234 cm³ N (20°, 748 mm).

C₁₃H₁₉O₅N. Számított %: C 57.96 H 7.11 N 5.27.
Talált %: C 58.09 H 7.14 N 5.20.

Vízben, hideg alkoholban, benzolban, benzinben csaknem oldhatatlan; nehezen oldódik meleg kloroformban. Híg lúgokban igen jól, szódaoldatban egyáltalában nem oldódik. Híg sósavval rázogatva hosszabb időn belül lassan feloldódik ($N \rightarrow O$ -acylvándorlás miatt). FeCl₃ vizes oldatával összerázza ibolyaszíneződést ad; e reakció az acetyl-amino-származék (VII) tisztaságának ellenőrzésére szolgálhat. Fehling-oldatot és ammoniás ezüstó-oldatot csak a forrás hőfokán redukál.

α -(3.4-Dimethoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -hidroxilamino-propan (XI.) klórhidrátja. $N \rightarrow O$ -acetyl-vándorlás: 2 g N-acetyl-származékot (XIII.) szobahőfokon rázogatás közben 7.8 cm^3 n methanolos sósavban oldunk és az oldatot CaCl_2 -dal és KOH-dal töltött vakuumexsiccatorban szárazra pároljuk. A kristályos maradék kloroform-benzinből (1:1) kristályosítható. Színtelen, puha tűk. Olvadásp. 138°C .

4.405 mg anyag: 8.233 mg CO_2 , 2.649 mg H_2O . 0.2126 g anyag: 7.00 cm^3 n/10 AgNO_3 . 2.895 mg anyag: 3.488 cm^3 n/30— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$. Szám. %: C 51.04 H 6.60 Cl 11.60 CH_3O 20.77.
 Talált %: C 50.97 H 6.73 Cl 11.67 CH_3O 20.78.

Hideg vízben, alkoholban, methanolban igen könnyen, éterben, benzinben, hideg benzolban alig oldódik. Vizes oldata Fehling-oldatot már hidegen azonnal erőlyesen redukál.

$O \rightarrow N$ -acetyl-vándorlás: Ha a klórhidrát vizes oldatát fölös szódavízzel elegyítjük, rövidesen megindul az N-acetyl-származék (XIII.) kristályos kiválása. A termék a nitrovegyület (VIII.) redukciójánál nyert N-acetyl-hidroxilamino-származékkal (XIII.) azonos volt.

b) Isosafrol-származékok. — Munkatárs: Kardos V.

Isosafrol- ψ -nitrosit (XXVII.). 30 g 2 mm-es vakuumban frissen desztillált isosafrolból a methyl-isoeugenolnál vázolt eljárás szerint 34 g hófehér nitrosit volt nyerhető; tehát a kitermelés 78%. Nagyobb mennyiségek (200—300 g) készítése CO_2 áramban történt s ugyanolyan jó kitermeléshez vezetett.

α -(3.4-Methylenedioxy-phenyl)- α -acetoxy- β -nitro-propan (XXVIII.). 20 g nitrositból kénsavas bontással 15 g, 300 g nitrositból foszfor-savas bontással 225 g legtisztább termék volt nyerhető. Kitermelés: 77%, Methanolból vagy alkoholból színtelen prizmákban kristályosodik. Olvadásp. 85°C .

4.905 mg anyag: 9.72 mg CO_2 , 2.158 H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$. Számított %: C 53.93 H 4.86.
 Talált %: C 54.02 H 4.98.

Híg vizes-alkoholos káliilúgban sárga színnel lassan feloldódik. Savanyításra sárga pelyhekben β -nitro-isosafrol (XXIX.) válik ki, mely egy más úton nyert termékkel¹⁴ azonosnak mutatkozott. Alkoholból sárga prizmák. Olvadásp. $103\text{--}104^\circ\text{C}$.

5.610 mg anyag: 11.89 mg CO_2 , 2.325 mg H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Számított %: C 57.97 H 4.34.
 Talált %: C 57.85 H 4.63.

α -(3.4-Methylenedioxy-phenyl)- β -amino-propan (XXX.) klórhidrátja. 5 g β -nitro-isosafrolt sósavas közegben az analog β -nitro-asaron redukciójánál leírt⁵ módon elektrolitesen redukálunk. A nyert termék alkohol-éterből (1:1) színtelen lemezzék alakjában kristályosodik. Olvadásp. 188°C . Vízben, alkoholban könnyen oldódik.

2.901 mg anyag: 5.91 mg CO_2 , 1.86 mg H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Számított %: C 55.69 H 6.54.
 Talált %: C 55.57 H 6.86.

α -(3.4-Methylenedioxy-phenyl)- β -(N-acetyl-hidroxilamino)-propanol (XX., Ar = 3.4-(CH_2O_2): C_6H_3). 28 g nitrovegyület (XXVIII.),

200 cm³ alkohol, 100 cm³ jégecet és 15 cm³ konc. sósav elegyét az ismertetett berendezésben 25–30 C°-on 0.04 Amp/cm² áramsűrűséggel elektrolitesen redukálunk. Alkalmazott árammennyiség: az elméletileg számított 1.1–1.3-szorosa. A nátriumacetáttal elegyített katolyt bepárlásánál nyert hófehér termék mennyisége 19 g (71%-os kitermelés). Alkoholból hosszú, szintelen tűkben kristályosodik. Op. 162 C°.

4.790 mg anyag: 9.94 mg CO₂, 2.539 mg H₂O.

C₁₂H₁₅O₅N. Számított %: C 56.92 H 5.92.

Talált %: C 56.59 H 5.93.

Híg lúgokban azonnal oldódik, híg savakban, szódaoldatban gyakorlatilag oldhatatlan. Fehling-oldatot csak a forrás hőfokán redukál. Vizes FeCl₃-dal összerázva ibolyaszíneződést mutat. (Kimutatás aminosvegyület mellett.)

***α*-(3.4-Methylendioxy-phenyl)-*α*-acetoxy-*β*-hidroxilamino-propan-klórhidrát** (XVIII., Ar = 3.4-(CH₂O₂):C₆H₃-). *N* → *O* acylvándorlás: 1 g N-acetyl-származékot (XX.) 2 cm³ 8%-os sósavas metanolban szobahőfokon feloldunk. Az oldódás bekövetkezte után csakhamar megindul a kristályos klórhidrát kiválása, úgyhogy az elegy rövid időn belül teljesen átdermed. Alkohol-éterből szintelen tűk. Olvp. 159 C°. Vízben kitűnően oldódik. Fehling-oldatot már hidegen azonnal erőlyesen redukál.

3.985 mg anyag: 7.23 mg CO₂, 2.005 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₅NCl. Számított %: C 49.74 H 5.53.

Talált %: C 49.48 H 5.64.

O → *N*-acylvándorlás: A klórhidrát vizes oldatát szódaoldattal lúgosítjuk és kloroformmal azonnal rázzuk. A kloroformos oldatból kinyert anyag azonos a fent leírt N-acetylezett származékkal (XVIII. típus).

***α*-(3.4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-acetyl-amino-propanol** (XVII., Ar = 3.4-(CH₂O₂):C₆H₃-). 20 g nitrovegyületet (XXVIII.) ismert módon való elektrolites redukciója után a bepárolt és lúgosított katolyt kloroformos kivonata sűrűn folyós olajat szolgáltatott. Ha ezt a kevés kloroformot tartalmazó olajat meleg benzolban feloldjuk, az oldat lehűlésekor a redukciós termék szintelen tűkben kristályosodik. Kloroform-benzolból (1:15) igen jól kristályosítható. Olvadásp. 124 C°. Kitermelés 14.1 g (82%).

3.480 mg anyag: 7.763 mg CO₂, 2.06 mg H₂O.

C₁₂H₁₅O₄N. Számított %: C 60.76 H 6.37.

Talált %: C 60.84 H 6.62.

Hideg metanolban, alkoholban, meleg kloroformban eléggé könnyen oldódik. Híg sósavban csak igen lassan oldódik.

***α*-(3.4-Methylendioxy-phenyl)-*β*-amino-propanol-O-acetát klórhidrátja** (XV., Ar = 3.4-(CH₂O₂):C₆H₃-). *N* → *O*-acylvándorlás: 2 g N-acetyl-származék (XVII., Ar = mint előbb) 8 cm³ 8%-os sósavas metanollal készült oldatát szobahőfokon csökkentett nyomás alatt bepároljuk. A maradék alkohol-éterből (1:1) szintelen tűkben kristályosodik. Olvadásp. 176 C°. Vízben kitűnően oldódik.

4.290 mg anyag: 8.28 mg CO₂, 2.435 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄NCl. Számított %: C 52.65 H 5.85.

Talált %: C 52.64 H 6.15.

O \rightarrow *N*-acetyl-vándorlás: 1.5 g klórhidrát (XV., Ar = mint fent) vizes oldatát fölös szódaoldat hozzáadása után kloroformmal azonnal rázzuk. A kloroformos kivonatból a 124 C°-on olvadó N-acetyl-származék (XVII., Ar = mint fent) nyerhető ki.

1.3-Dimethyl-6.7-methylendioxy-isochinolin (XIV. sz.-val analog). 2 g acetyl-amino-származék (XVII., Ar = mint fent) 20 cm³ kloroform és 3 cm³ foszforoxiklorid elegyével készült oldatát vízfürdőn 4 órán át főzzük. A vizes vonadékból lúgosításra kinyert bázist először vizes metanolból, majd ligroinból kristályosítjuk. Finom, színtelen tűk. Olvadásp. 147 C°. Hig sósavban könnyen oldódik, lúgosításra újra kicsapódik.

4.735 mg anyag: 12.415 mg CO₂, 2.41 mg H₂O.

C₁₂H₁₁O₂N. Számított %: C 71.64 H 5.48.

Talált %: C 71.47 H 5.69.

α -(3.4-Methylendioxy-phenyl)- β -amino-propanol (V., Ar = mint fent). 3 g N-acetyl-amino-származékot (XVII., Ar = mint fent) 30 cm³ 10%-os kénsavban oldunk és az oldatot 2 órán át vízfürdőn melegítjük. A lúgosításra kivált olajat kloroformmal felvesszük. Az oldószer lepárlása után visszamaradt színtelen olaj jégszekrényben lassanként teljesen átdermed. Benzolból vagy sok benzinből színtelen tűk alakjában kristályosodik. Olvadásp. 96.5 C°. Hig sósavban azonnal oldódik, lúgosításra újra kicsapódik.

3.750 mg anyag: 8.485 mg CO₂, 2.305 mg H₂O.

C₁₀H₁₃O₃N. Számított %: C 61.51 H 6.71.

Talált %: C 61.69 H 6.88.

Klórhidrátja alkohol éterből színtelen tűkben kristályosodik. Olvadásp. 195–196 C°. Igen nehezen oldódik acetonban, valamivel könnyebben alkoholban, kiválóan oldódik vízben.

c) Isoeugenol-származékok. — Munkatársak: A. Weil L. és Krámbli A.

Isoeugenol-acetát a Tiemann-féle¹⁵ eljárás némi módosításával következőképen készült: 15 g vízmentes nátriumacetátot, 10 g ecetsavanhidridet és 10 g isoeugenolt péppé gyúrunk össze. A magától erősen felmelegedő keverék csakhamar teljesen megdermed. Exsiccatorban 24 órán át állni hagyjuk, majd 60 cm³ víz hozzáadása után újabb 24 óra elteltével szűrjük és vízzel mossuk. Kitermelés 12 g (95%). Alkoholból színtelen, durva kristályokban válik ki. Olvadásp. 79 C°.

Isoeugenol-acetát- ψ -nitrositje (XXXI.). A már ismertetett eljárás segítségével 73%-os kitermeléssel nyerhető. Hófehér kristálypor. Olvadásp. 128 C° bomlás közben. A használatos szerves oldószerekben csaknem oldhatatlan. Meleg kloroformban a nitrositokra jellemző módon zöldes színnel oldódik.

4.580 mg anyag: 8.575 mg CO₂, 2.195 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₆N₂. Számított %: C 51.05 H 5.00.

Talált %: C 51.06 H 5.36.

α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- β -nitro-propanol-acetát (IV., Ar = 3-acetoxy-4-methoxy-phenyl). 10 g nitrosit 30 cm³ ecetsavanhid-

¹⁵ Ber. d. D. Chem. Ges. **24**, 2873 (1891).

rides szuszpenziója kénsavas bontás útján 68⁰/o-os kitermeléssel szolgáztatott egy csaknem szintelen kristályos nyersterméket, mely methanolból hosszú, szintelen tűk alakjában kristályosodik. Olvp. 120 C⁰.

4.680 mg anyag: 9.24 mg CO₂, 2.295 mg H₂O.

C₁₄H₁₇O₇N. Számított %: C 54.00 H 5.30.

Talált %: C 53.84 H 5.38.

β-nitro-isoeugenol (XXXII.). a) Ha az acetoxy-nitro-származék 10⁰/o-os vizes-alkoholos kálilúggal nyert vérvörös oldatát megsavanyítjuk, az oldat azonnal sárga színbe csap át, majd rövidebb állás után megindul a β-nitro-isoeugenol kiválása. Alkoholból sárga tűkben kristályosodik. Olvadásp. 100 C⁰. Híg lúgokban vörös színnel könnyen oldódik (szabad phenol-hidroxil).

5.070 mg anyag: 10.665 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₁₀H₁₁O₄N. Számított %: C 57.40 H 5.30.

Talált %: C 57.37 H 5.38,

b) A nitrosit (XXXI.) 8⁰/o-os alkoholos-vizes kálilúgban vérvörös színnel lassan oldódik. Savanyításra az a) alatt leírt termékkel azonos termék válik ki az oldatból.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hidroxilamino)-propanol (XX., Ar = 4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) nyerhető a megfelelő nitrovegyület (IV., Ar = mint előbb) elektrolites redukciója útján. Az anyag izolálása a már ismertetett módon történt. Katolyt: 20 g nitrovegyület, 270 cm³ alkohol, 130 cm³ jégcet és 15 cm³ konc. sósav. Áramsűrűség: 0.03 Amp/cm². Hőfok: 25–30 C⁰. Árammenyiség: az elméletileg szükséges 1.4-szerese. A jéghideg methanollal mosott nyerstermék mennyisége 13.9 g (73⁰/o-os kitermelés). Methanolból vagy aethylacetátból szintelen tűkben kristályosodik. Olvadásp. 178 C⁰ bomlás közben. Híg lúgokban azonnal feloldódik, híg savak rögtön nem oldják. Fehling-oldatot csak a forrás hőfokán redukál.

4.580 mg anyag: 9.545 mg CO₂, 2.735 mg H₂O.

C₁₄H₁₉O₆N. Számított %: C 56.55 H 6.44.

Talált %: C 56.84 H 6.68.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hidroxilamino-propan-klórhidrát (XVIII., Ar = 4-acetoxy-3-methoxy-phenyl). N→O-acylvándorlás: 10 g N-acetyl-hidroxilamino származékot (XX., Ar = mint előbb) 10.3 cm³ 10⁰/o-os methanolos sósavban oldunk. A feloldódás után csakhamar megindul az O-acetylezett vegyület klórhidrátjának kiválása. Kloroform-benzinből vagy alkohol-éterből finom, szintelen tűkben kristályosodik. Olvadásp. 165–168 C⁰ bomlás közben. Vízben kitűnően oldódik. Vizes oldata Fehling-oldatot már hidegen is erőiesen redukál.

3.005 mg anyag: 5.58 mg CO₂, 1.68 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₆NCl. Számított %: C 50.37 H 6.04.

Talált %: C 50.64 H 6.24.

O→N-acylvándorlás: A klórhidrát vizes oldatából szódaoldat hozzáadására azonnal kivált termék methanolból 178 C⁰-on olvadó (bomlás közben) tűk alakjában kristályosodik. Azonos a redukciónál közvetlenül kinyert N-acetyl-származékkal (XX., Ar = mint fent).

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-acetyl-amino-propanol (XVII., Ar = 4-acetoxy-3-methoxy-phenyl). 20 g nitrovegyületet (VI., Ar =

mint előbb) 100 cm³ jégecet, 200 cm³ alkohol és 13 cm³ konc. sósav elegyében feliszapolva elektrolytes redukciónak vetünk alá. Áramsűrűség 0.07 Amp/cm². Hőfok 45–50 C°. Alkalmazott árammennyiség: az elméletileg szükséges mennyiség 2—2.5-szerese. A redukciós termék elkülönítése a már ismert módon történik, azzal a különbséggel, hogy itt a betöményített katolytból szóda hatására a termék főtömege már kristályosan kiválik. A 60%-os termeléssel nyert hófehér nyersanyag alkoholból szintelen tűkben kristályosodik. Olvadáspont 165 C°. Híg sósavban rögtön nem oldódik.

4.860 mg anyag: 10.65 mg CO₂, 2.945 mg H₂O.

C₁₄H₁₉O₅N. Számított %: C 59.75 H 6.81.

Talált %: C 59.76 H 6.78.

α -(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)- α -acetoxy- β -amino-propan-klórhidrát (XV., Ar = 4-acetoxy-3-methoxy-phenyl). *N* \rightarrow *O*-acylvándorlás: A p-acetoxy-csoport laza kötése miatt az acylvándorlási kísérletet úgy kell elvégezni, hogy a sósav lehetőleg nagy feleslegbe ne jusson. A következő eljárás vezetett célhoz: 1 g N-acetyl-származék (XVII., Ar = mint előbb) 40 cm³ acetonnal készült oldatához 24 órás időközökben háromszor 1.2 cm³ n-sósavat adunk. Újabb 48 órai állás után az oldatot szobahőfokon csökkentett nyomás alatt kb. 4 cm³-nyire pároljuk be, amikor már a bepárlás folyamán megindul a 2 mol vízzel kristályosodó klórhidrát kiválása. Alkohol-éterből szintelen tűkben kristályosodik. Kristályvizétől vakuumban 115 C°-on megszabadítható. Olvadásp. 192 C°. Vízben igen jól oldódik.

3.072, 4.752 mg anyag: 5.983, 9.255 mg CO₂, 1.803, 2.788 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₆NCl. Számított %: C 52.89 H 6.34

Talált %: C 53.11 53.17 H 6.56 6.56.

O \rightarrow *N*-acylvándorlás: A klórhidrát tömény vizes oldatából főlős szóda hatására már néhány másodperc múlva megindul egy kristályos termék kiválása. Methanolból szintelen, 165 C°-on olvadó tűkben kristályosodik. Azonos a nitrovegyület (IV., Ar = mint fent) redukciójánál nyert N-acetyl-amino-származékkal (XVII., Ar = mint fent).

α -(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)- β -amino-propanol-klórhidrát (V. klórhidrátja, Ar = 4-oxy-3-methoxy-phenyl). 2 g N-acetyl-amino-vegyületet (XVII., Ar = 4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) 20 cm³ 2 n-sósavban szuszpendálunk és az elegyet — időközönként rázogatva — 4—5 napig szobahőfokon tartjuk. 2—3 napi állás után az anyag teljesen feloldódik. Az oldatot csökkentett nyomás alatt 35 C°-ot meg nem haladó hőfokon bepároljuk; a klórhidrát analízistiszta állapotban válik ki. Kevés alkoholból apró, szintelen prizmákban kristályosodik. Vízben igen jól oldódik. Olvadásp. 176 C°.

5.400, 5.710 mg anyag: 10.235, 10.78 mg CO₂, 3.38, 3.625 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₃NCl. Számított %: C 51.37 H 6.90.

Talált %: C 51.69 51.49 H 7.00 7.10.

Über eine neue Synthese von α -arylierten β -Hydroxylamino- und β -Amino-propanolen.

Neue Beiträge zur Kenntnis der reversiblen Acylwanderungen.

Die ψ -Nitrosite propenyl-haltigen Phenol-aether (Methyl-isoeugenol, Iso-safrol, Isoeugenol-acetat) wurden mit Essigsäure-anhydrid in die α -arylierten

Acetate des β -Nitro-propanols überführt. Die elektrolytische Reduktion dieser Nitroverbindungen lieferte die Acetate der entsprechenden Hydroxylamino-, bzw. Amino-Derivate, bei denen eine reversible N-O-Acylwanderung beobachtet werden konnte. Die O-Acetate sind nur in Form ihrer Chlorhydrate beständig; werden sie aus diesen in Freiheit gesetzt, erfolgt sofort eine Verschiebung der Acetylgruppe von O zu N. Salzsäure verdrängt die Acetylgruppe von N zu O und es entstehen die Chlorhydrate der O-Acetate. Durch saure Verseifung der N-Acetyl-Derivate konnten α -Äryl- β -amino-propanole gewonnen werden. (Näheres siehe: Ann. d. Chem. 518, 226—244 und Journ. f. prakt. Chem. 143, 287—297.)

V. Bruckner.

Ezüst kristályok elektrolitos növekedéséről.

Erdey-Grúz Tibor-tól.

Érk. 1936. VI. 4.

A kristálynövekedés kérdésének tanulmányozása az utóbbi időben fizikai-kémiai szempontból is fokozott érdeklődésre tarthat igényt. Volmer, Kossel és Stranski elméleti vizsgálatai ugyanis¹ a kristálynövekedés kísérletileg észlelhető jelenségeit a növekedésnél lejátszódó elemi folyamatokkal hozza kapcsolatba, s ily módon a kristálynövekedés szabályszerűségeiből a növekedésnél végbemenő elemi folyamatokra engednek következtetni. A Kossel—Stranski-féle elmélet egyrészt a homőopoláros, másrészt a heteropoláros kristályok növekedésével foglalkozik, s ez elmélet eredményeit egyrészt Spangenberg és munkatársai másrészt Straumanis kísérletei, legalább is kvalitatíve, igazolták. Fémkristályok elektrolitos növekedését azonban elméleti értelmezésre alkalmas módon mindeztideig rendszeresen nem vizsgálták. A fémkristályok közelítőleg homőopoláros kristályoknak tekinthetők, elektrolitos növekedésük azonban lényegesen eltér a tiszta homőopoláros növekedéstől, (ilyen pl. a fémkristályok gőzfázisból való növekedése). Az elektrolitos kristálynövekedésnél ugyanis a kristályrácsból származó erőkön kívül tisztán elektrosztatikus erők is szerepet játszanak. Ezt könnyen beláthatjuk, ha meggondoljuk, hogy a növekvő kristály szubmikroszkópos csúcsain és élein lényegesen nagyobb a töltéssűrűség mint a lapokon, ennek folytán a csúcsokon és éleken nagyobb a leválási energia mint tisztán homőopoláros növekedés esetén. A csúcsok és az élek tehát a leválás szempontjából előnyös helyzetben vannak, tekintve, hogy a Kossel—Stranski-féle elv értelmében különben egyenlő körülmények között annál gyakrabban válnak le a kristályfelület valamely helyén atomok ill. ionok v. molekulák, minél nagyobb az illető helyen a leválási energia, ami számos esetben a jól ismert dendrites fémleválást eredményezi. Az alábbi vizsgálatoknak egyik célja annak a tanulmányozása volt, hogy milyen körülmények között növeszthetők elektrolitos uton jól kifejezett lapokkal bíró ezüstkristályok, s hogy idegen ionok jelenléte által befolyásolható-e a felleépő lapok milyensége.

Kísérleteimnek volt egy más célja is. Az áramsűrűség-potenciál-görbék alakjából ugyanis következtetni lehet² az elektrolitos fém-

¹ Összefoglaló ismertetésüket l. Erdey-Grúz: A kristályok növekedéséről és alakjáról. Term. Tud. Közl. Pótfüzetek 1935.

² T. Erdey-Grúz u. M. Volmer: Z. phys. Chem. A. 157, 116. 1931.

leválás mechanizmusára, amennyiben az áramsűrűség potenciál-görbe alakját a leválás leglassúbb részfolyamata szabja meg. Ennek a kérdésnek a vizsgálatára azonban közönséges mikrokristályos katódokon felvett áramsűrűség potenciálgörbék nem alkalmasak, mert ezeken a leválás különböző kristallitek különböző kristálytani felületein megy végbe és új kristályok képződésével kapcsolatos. Egyszerűen értelmezhető kísérleti eredményeket csak akkor várhatunk, ha az elektrolízis közben csak egyetlen kristály növekszik. Kíváncsnak látszott tehát azoknak a feltételeknek a megállapítása, melyek mellett az elektrolitos leválás jól definiált makroszkópos kristályfelületeken történik.

A kísérleti berendezés.

A növekedési kísérletek célja a szabályos növekedésre kedvező feltételek megállapítása után annak a vizsgálata volt, hogy mely lapok lépnek fel a növekvő ezüstkristályon, s milyen viszonyban áll egymáshoz ezeknek a növekedési sebessége. A kísérleti feltételeket úgy kellett megválasztani, hogy az áramvonalak a növekvő kristályt teljesen egyenletesen vegyék körül, s így a fémleválás szempontjából egy irányt se részesítsenek előnyben. Ez oknál fogva legcélszerűbbnek látszott gömbalakú, felületnélküli, egykristályokat alkalmazni katód gyanánt, s ezeket gömbhéj alakú ezüst anód közepén elhelyezni. Az áramvezetés a katódhoz üveggel szigetelt ezüst drót útján történt. Ily körülmények között az elektrolízis valamennyi kristálytani lap kialakulására egyenlő lehetőséget nyújt, ha tehát mégis csak egyes meghatározott lapok fejlődnek, akkor annak a növekedésnél lejátszódó elemi folyamatokban keresendő az oka.

Az egykristályokat a jelen célnak megfelelően módosított Bridgeman-féle eljárás¹ szerint gömbalakú furattal ellátott grafit-tégelyekben (l. 1. ábra) állítottam elő. A tégelyben lévő ezüstöt elektromos kemencében vakuumban (az ezüstben oldott levegő eltávolítása céljából) megolvastottam, majd a tégelyt tartalmazó porcelláncsövet lassan kieresztettem a függőlegesen álló kemencéből. Ilyen körülmények között a tégely tartalma egyetlen gömbalakú kristály alakjában szilárdul meg. E kb. 6 mm átmérőjű gömbkristályok beerősítés és áramhozzávezetés céljából egy vékony nyéllal voltak ellátva (l. 2. ábra).

Az elektrolízist beköszörült dugóval ellátott üvegedényekben végeztem, anód gyanánt két félből összeillesztett kb. 4 cm átmérőjű színezüst gömbhéjat alkalmazva (3. ábra, ahol a gömbhéj egyik fele el van távolítva). E gömbhéjak is nyéllal voltak ellátva az áram hozzávezetése céljából. E gömbhéj-anód közepébe került az egykristálykatód, melynek nyelét és az áram hozzávezetésére szolgáló ezüst drótot vékony üvegcsővel vettem körül, hogy a fémleválás csak a gömbfelületen mehessen végbe.

A kísérlet sikere szempontjából rendkívül fontos, hogy az egykristály felülete teljesen tiszta legyen. A felület tisztítása céljából az egykristályok felületét közvetlenül a kísérlet előtt salétromsavval lemarattam s 10–20 órán át elektromos kemencében 800°-ra hevítet-

¹ P. W. Bridgeman: Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 60. 305, 1925.

tem. E hevítés által egyúttal a kristályban esetleg uralkodó feszültségek is kiegyenlítődték. Izzítás után az egykristály felülete semmivel sem került érintkezésbe.

Az elektrolitos kristálynövekedésnél alkalmazott áramsűrűséget $0,8 \cdot 10^{-5}$ — $300 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² között változtattam. A szabályos növekedés szempontjából legkedvezőbbnek 3 — $6 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² áramsűrűség mutatkozott. Ez áramsűrűség mellett rendkívül lassú a növekedés, amennyiben mp-kint csak néhány rácssík rakódik le a kristály felületére. Érdekes megemlíteni, hogy Neuhaus vizsgálatai szerint kőso egykristályok vizes oldatból való növekedése esetén körülbelül ugyanez a növekedési sebesség mutatkozott legkedvezőbbnek.

Elektrolit gyanánt a következő egyszerű és komplex ezüstsók vizes oldatát alkalmaztam: AgNO_3 , $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$, AgClO_4 , AgF , $\text{AgJ} + \text{KJ}$, $\text{AgBr} + \text{KBr}$, $\text{AgBr} + \text{H}_4\text{NBr}$, $\text{AgBr} + \text{H}_3\text{N}$, $\text{AgCl} + \text{H}_3\text{N}$, $\text{AgCl} + \text{N}_4\text{NCl}$, $\text{AgCl} + \text{MgCl}_2$, $\text{AgCN} + \text{KCN}$, $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_3\text{N}$, $\text{AgSCN} + \text{KSCN}$, $\text{AgNO}_2 + \text{KNO}_2$. Az oldatok „pro analysi” anyagokból kétszer deszt. vízzel készültek.

A kísérleti eredmények.

Növekedés az egyszerű sóoldatokból.

Elsősorban AgNO_3 , AgClO_4 , AgF 0,2—2 norm. vizes oldataiban végeztem kísérleteket 1 — $10 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² áramsűrűséggel. Ez oldatokban nem növekedett az egykristály-katód szabályosan, azaz mint egykristály, tovább, hanem a felületnek csak egyes helyein vált le ezüst.

Az *ezüstitrátoldatokban* az ezüst leválása apró kristálykák alakjában történik a felület egyes helyein. E kristálykák ugyanolyan orientációjúak mint az egykristály-alap. Némely esetben elágazó fonalak, dendritek alakjában vált le az ezüst. Az egykristály felület egyéb helyein látható mennyiségű ezüst nem vált le. Az ezüstleválás szempontjából kedvező „aktív helyek” száma $1 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² áramsűrűségnél 8—10 cm²-ként, az áramsűrűség növekedtével azonban növekszik. Ha az oldatban KNO_3 -at oldunk nagyobb koncentrációban (2,5 norm), akkor a kristálykák száma megnövekszik és hosszabb elektrolízis esetén az egyes kristálykák összenőnek. Ezáltal a kristály mozaikszerű képet mutat, az egyes mozaikkövek felülete azonban nincs egy síkban.

AgClO₄-oldatból is csak egyes helyeken válik le az ezüst, de nem kristálykák, hanem felületnélküli csomók alakjában. *AgF-oldatban* a felület legnagyobb része passív, s csak néhány helyen válik le az ezüst finom szálak alakjában. Az *AgF-oldatokkal* végzett kísérleteknél az üvegfelületek paraffinnal voltak bevonva.

A leírt jelenségeknek az oka nyilván abban keresendő, hogy az egykristályfelületen lévő szubmikroszkopos éleken és csucson az elektrolízis alatt nagy a töltéssűrűség. Ez annyira elősegíti a többi helyekkel szemben az ezüst leválását, hogy a leválás csak itt következik be. Mindenesetre különös, hogy az így kezdődött kristálygócok néha apró és elég jól fejlett lapokkal bíró kristálykákká nőnek ki.

Bár e további növekedésnél a csúcs hatás nem játszik már szerepet, mégis az eredeti felület legnagyobb része továbbra is passív marad. E tény, úgy látszik közeli összefüggésben van a következő jelenséggel: az apró ezüst kristálykáknak ezüstnitrát-oldatból való elektrolitos növekedése mikroszkóp alatt jól megfigyelhető. Ha az áramot rövid időre megszakítjuk, akkor újra-bekapcsolás után az előbb növekedésben lévő felületek nem nőnek tovább, hanem új kristálykák keletkeznek. A frissen képződött felületeken tehát könnyebben történik a növekedés, mint olyanokon, melyek kis ideig már árammentesen álltak az oldatban. E „passzíválódásnak“ az oka alighanem arra vezethető vissza, hogy az oldott oxigén vagy esetleg nyomokban jelenlévő más anyag adszorpciója folytán a felület „beszennyeződik“ és ily kis áramsűrűség esetén fémleválásra alkalmatlanná válik. Ilyenféle okokra vezethető vissza az egykristályfelület passivitása is a fenti oldatokban.

Növekedés komplexsó-oldatokból.

Ahhoz, hogy az egykristály-katód szabályosan tovább növekedhessen, a vázolt csúcs hatás káros befolyását ki kell küszöbölni. E célra legalkalmasabbnak látszott a felület aktív helyeit azáltal ártalmatlanná tenni, hogy e helyeken idegen anyagokat adszorbeáltatunk. Természetesen szükséges, hogy az adszorbeált anyag adszorpciós potenciálja az ezüstfelületen elég nagy legyen, vagyis elég szilárdan adszorbeálódjon, mert ellenkező esetben a csúcs hatás által odavonzott ezüst-ionok az adszorptív molekuláit kiszorítanák helyükből és leválnának, vagyis az adszorptív jelenléte nem tudná megakadályozni az ezüst ionoknak a csúcsokon való leválását. Adszorptív gyanánt azok az anyagok alkalmasak, melyek az ezüsttel komplexionokat képeznek. A molekuláris dimenziójú éles csúcsokon és éleken helyet foglaló ezüst atomok ugyanis úgy tekinthetők, mintha részben ionizálva volnának. Feltehető tehát, hogy a félig ionizált ezüstatomok az oldatban jelenlévő komplexképző ionokat vagy molekulákat erősen adszorbeálják, azokkal mintegy komplex-molekula-részt képeznek. A komplex ionok stabilitása után ítélve ilyen esetekben nagy az adszorpciós potenciál. Várható tehát, hogy e komplexképző ionok ill. molekulák adszorpciója révén az aktív helyek ártalmatlanná tehetők, vagyis hogy e helyeken a leválási energia kisebbé válik mint a kristálylapok belsején. Ennélfogva a kristálylapokon való leválás alkalmával több energia szabadul fel mint a csúcsokon, ami a Kossel-Stranski-féle elv értelmében azt eredményezi, hogy a fémleválás főleg a lapokon következik be, az egykristály tehát szabályosan, makroszkopos lapok kifejlődése közben növekedhet.

A komplexképző ionoknak az oldatban való jelenléte más szempontból is lényegesen megváltoztatja a viszonyokat az egyszerű sóoldatokhoz képest. A kapilláráktív ionok és molekulák ugyanis nemcsak a csúcsokon és éleken adszorbeálódnak hanem a lapokon is, éspedig feltehető, hogy a különböző kristálytani lapokon különböző az adszorpciós potenciál nagysága. Ennekfolytán a leválási energiák az egyes kristálytani lapokon különböző mértékben változnak meg, ami e lapok relatív növekedési sebességének a megváltozását is eredmé-

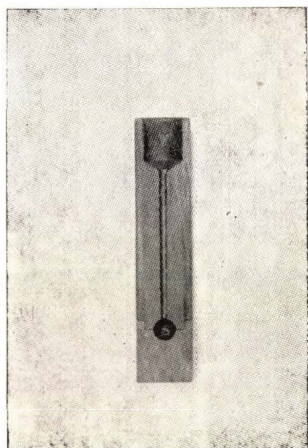
nyezi. E változás oly nagy lehet, hogy az egyes lapok növekedési sebességének a sorrendje is különbözővé válik a különböző komplexsó-oldatokban. Ezenkívül maga a leválási folyamat is más a komplexsó-oldatokban, mint az egyszerű sóoldatokban.

Az alábbiakban vázolom nagy vonásokban a komplexsóoldatokban végzett kísérletek eredményeit. Ahol külön nincs felemlítve, ott az áramsűrűség $4\text{--}5 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² volt.

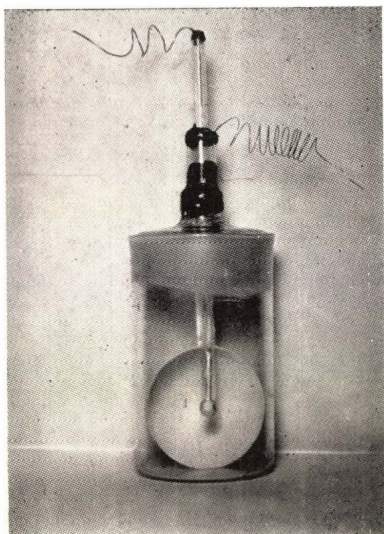
KJ-os AgJ oldat. A legtöbb kísérlet 2,4 norm KJ-ban oldott 0,2 norm. AgJ oldatban történt. Ez oldatokban kellő gondos eljárás esetén az ezüst egykristály szabályosan tovább növesztethető. Az említett oldatban növekedett kristályokat elsősorban az aránylag nagy kiterjedésű kockalapok fellépése jellemzi. E lapok fényesek, de kissé hullámosak. Sokkal kisebb kiterjedésben fellép azonkívül a [211] deltoidikozitetraeder és az [521] hexakisoktaeder. A fejlődés kezdetén az [100] lapok kis négyzetek alakjában lépnek fel, melyeken a rétegszerű növekedés nyomai láthatók (a felület közepéből kiinduló rétegek láthatók, amelyek még nem érték el a lap határát). Az [100] mellett kis fényes és sima [521] lapok lépnek fel, melyeknek éleit keskeny [211] lapok tompítják. Utóbbiak a kockaéllel párhuzamosan sávozottak. A felület többi helyein a gömbfelület mint olyan nő tovább. Az [111] helyén krátterszerű bemélyedés keletkezik. A növekedés további során az [211] jellemző módon nő az [521] rovására, utóbbit először elválasztja a kockalaptól (4. ábra) majd 3–4 heti növekedés után az [521] teljesen el is tűnik. Növekedés közben a [211] sávozottsága durvábbá válik, amint két szomszédos [211] lap éle kialakul, ez éllel párhuzamos sávozás is fellép. Eközben a kockalapok elvesztik négyzetes alakjukat s a csúcsokon letompulnak (5. ábra). Az elektrolízis folyamán ugyan [100] állandóan nő, kocka csúcsok és élek azonban még 12 hét alatt sem képződnek, mert azokat mindig [211] lapok tompítják.

A leírt jelenségek jellemzőek a jodidoldatokra. Sem a koncentráció sem az áramsűrűség változtatása nem vezet új lapok fellépéséhez, legfeljebb a leírt lapok minősége változik meg némileg. Az áramsűrűség lényeges megnövelése azt eredményezi, hogy a lapok durván sávozottá válnak. $300 \cdot 10^{-5}$ amp/cm² áramsűrűségnél a kockalapok mihamar eltűnnek a felületről, s a kristályt durván sávozott [211] lapok határolják.

AgBr-al telített 4,2 norm. KBr oldat még alkalmasabb a kristálynövesztés céljára, mint a jodidos oldatok, mert a lapok simábbak, s kis szennyezések is kevésbé befolyásolják az eredményt. Ez oldatokban [111], [720], és [211] alakok lépnek fel. Mindjárt a fejlődés kezdetén tükörsima oktaederlapok jelennek meg, melyek csak a nagyító alatt látható finom csíkozódást mutatnak. Az oktaeder lapok mellett kis [211] lapok is mutatkoznak, melyek az oktaeder éllel párhuzamosan csíkozottak. Az oktaeder lapokkal egyidejűen s azokkal körülbelül egyenlő nagyságban tükörsima [720] lapok fejlődnek, melyek (a jelen nem lévő) kockaéllel párhuzamosan sávozottak. Kockalap egyáltalán nincs jelen, helyén a gömbfelület továbbra is domború marad. A további fejlődés során a oktaederlapok kiterjedése a [720] javára valamivel csökken, jelélül annak, hogy az előbbi növe-



1. ábra.



3. ábra.



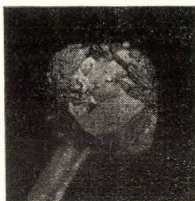
2. ábra.

Gömbalakú egykristály,
 HNO_3 -al megmaratva.



4. ábra.

$\text{AgJ} + \text{KJ}$ oldatból nőtt kristály.
Középen $[100]$, kereszt alakban
körülveszi $[211]$. $[521]$ fekete fe-
lület alakjában látható.



5. ábra.

Ugyanaz, mint a 4. ábra,
későbbi állapot.



6. ábra.

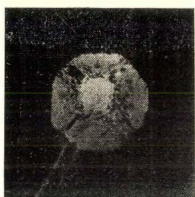
$\text{AgBr} + \text{KBr}$ oldatból nőtt kris-
tály. Fent jobbra és balra $[111]$,
elöl $[720]$.



7. ábra.
AgBr + H₃N oldatból nőtt kristály. Fent és lent elöl [111],
fent és lent oldalt [720].



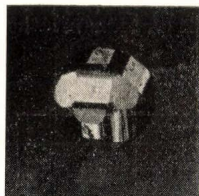
8. ábra.
AgCl + H₃N oldatból nőtt kristály. Középen [100], alsó és felső
sarkokon [111] (világos), a kicsi
fekete lapok [110].



9. ábra.
Ugyanaz, mint a 8. ábra, későbbi
állapot. Középen [100], fent, lent
jobbra, balra [111], fekete sá-
vok [110].



10. ábra.
AgCN + KCN oldatból nőtt
kristály. Középen [100].
Kezdeti állapot.



11. ábra.
Ugyanaz, mint a 10. ábra, ké-
sőbbi állapot. Elöl középen [110],
jobbra, balra [111], lent és
fent [100].



12. ábra.
AgCN + KCN oldatból nagyobb
áramsűrűség esetén egyenletes
ezüstleválás.

kedési sebessége valamivel nagyobb utóbbiánál. A felületek minősége továbbra is kitűnő marad, legfeljebb az oktaeder lapok lesznek kicsit likacsosak (l. 6. ábra).

AgBr-al telített 5,1 norm. H_4NBr oldatban csak néha sikerül szabályos növekedést elérni, s akkor is csak hiányos s elég rossz minőségű lapok lépnek fel az [111] és [310] forma lapjai körül.

Ammoniás AgCl oldatok viszont kiválóan alkalmasak az elektrolitos kristálynövesztés céljaira. A legtöbb kísérlet 14,5 norm. ammoniában oldott 0,2 norm. AgCl-oldatban történt. Ez oldatokban a koncentrációtól függetlenül az [111], [100] és [110] lép fel. A fejlődés kezdetén az [111] lapoknak a legnagyobb a kiterjedésük. Sokkal kisebbek a tükörsíma, az oktaederrel párhuzamosan finoman sávozott [110] lapok kiterjedése. Fellépnek azonkívül elég nagy kockalapok, melyek a felület közepéből kiinduló sávozást mutatnak. A növekedés további folyamán az [110] lapok eltűnnek, s az [111] kiterjedése mindinkább nő az [100] rovására. Ez oldatokban tehát az [111] növekedési sebessége a legkisebb. (L. 8. és 9. ábra).

AgCl-al telített 5.6 norm. H_4NCl oldatban [111] és [510] lép fel, a lapok felülete azonban rosszul fejlett, hullámos.

AgCl-al telített 6.3 norm. $MgCl_2$ oldatban már 4.10^{-5} amp/cm² áramsűrűségnél dendrites a leválás, a dendritek mellett azonban az egykristály szabályosan is tovább nő s [111], [310], [211] és [100] lapok lépnek fel. 1.10^{-5} amp/cm² áramsűrűségnél a dendritek elmaradnak s a lapok simábbá lesznek.

Ammoniás Ag_2O oldatokban sajátos módon fejlődnek a kristályok. Oktaeder és kockalapok lépnek fel, azonban az oktaederlapok erősen görbültek, bár fényesek, a kockalapok viszont finoman szemcsés homályos felületűek, az élek pedig erősen legömbölyítettek.

KCN-tartalmú ezüstcianid oldatokban [110], [hk0], [111], és [100] lépnek fel. A fejlődés kezdetén kis, tükörfényes, élesen határolt kockalapok (l. 10. ábra) és kevésbé jól fejlett, kissé hullámos [110] jelenik meg. Ez utóbbi a kockaéllal párhuzamosan csikozott. Együttal oktaederlapok és az [110] zóna lapjai is mutatkoznak. A fejlődés további során a kockalapok kicsinyek maradnak, az [110] zóna lapjai ellenben kiterjedésben növekednek, valamennyien a kocka éllal párhuzamosan csikozottak. Az [110] lap mindég fellép, s néha tükörsíma, kifogástalan felületű (l. 11. ábra). E zóna lapjai közül ezenkívül leg többnyire a [730], [540], [310], [210], [430] jelennek meg. E lapok közül az egyes kísérleteknél, ellenőrizhetetlen okokból, mások és mások lépnek fel nagyobb kiterjedésben. Az egész zóna a goniometerben majdnem összefüggő reflexsávot ad, melyből csak helyenkint emelkednek ki egyes jobban fejlett lapok reflexei. Általában a cianidos oldatokból nem mindig fejlődnek szépen a kristályok, gyakran a felület egy részén szabálytalan, szemcsés a leválás. Ez nyilván a cianid oldatok bomlékonyságával áll összefüggésben. Ha az áramsűrűséget $60-80.10^{-5}$ amp/cm²-re emeljük, akkor a kristály nem növekedik tovább, hanem az ezüst az ezüstözési technikából ismeretes alakban válik le s az egykristálygömb gömbalakban nő tovább, anélkül, hogy lapoknak csak a nyomai is fellépnének (12. ábra).

KSCN oldatban oldott AgSCN oldatból növekvő kristályon nem jelentkezik jól fejlett lapok, a leválás finoman szemcsézett. Csak néha mutatkoznak [100] és [110] lapok kis kiterjedésben.

KNO₃ oldatban oldott AgNO₃ oldatban szabályos növekedés nem volt észlelhető.

Áramsűrűség-potenciál görbék.

A fémleválás mechanizmusának tisztázása céljából megvizsgáltam az áramsűrűség potenciál-görbét (á. p.-görbe) a kísérleti oldatokban, mert ennek alakjából következtetni lehet a leválás leglassúbb részfolyamatára. E célra ugyanazt a berendezést használtam mint a kristálynövesztési kísérletekhez. A katód potenciáljának mérésére ezüst elektród szolgált, mely Lewis előírása szerint¹ Ag₂O-ból készült, s egy Luggin-féle kapillárisban volt elhelyezve. E kapilláris vége a katód felületére volt szorítva. A katód és az összehasonlító elektród közötti potenciálkülönbséget a szokásos Poggendorff-féle konpenzációs berendezéssel mértem, Wulff-féle szálas elektrometert használva null-eszköz gyanánt.

A talált áramsűrűség-potenciál görbék három csoportba oszthatók:

1. A túlfeszültség (η) reciprok értéke arányosan változik az áramsűrűség logaritmusával (I) $\log I \sim \frac{1}{\eta}$. Ilyen az alakja az á. p. görbének kb. 10^{-4} amp/cm² áramsűrűségig a KJ-os AgJ és az ammoniás Ag₂O oldatokban.

2. Az áramsűrűség arányos a túlfeszültséggel: $I \sim \eta$. Ez az alak mutatkozik az AgBr + KBr, AgCl + H₄NCl, AgCN + KCN oldatokban kb. $2 \cdot 10^{-4}$ amp/cm² áramsűrűségig.

I. Táblázat.

| Oldat | [100] | [111] | [110] | h k o | [h l l] | [h k l] | Túlfeszültség 4.10 ⁻⁵ amp/ cm ² -nél | Az á. p.-görbe alakja |
|------------------------------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------------------|------------|------------|--|------------------------------|
| AgJ+KJ | $\frac{+}{I}$ | — | — | — | 211 II | 521 III | 3,8 mV | $\log I \sim \frac{1}{\eta}$ |
| AgBr+KBr | — | $\frac{+}{I}$ | — | 720 II | 211 III | — | 2,3 „ | $I \sim \eta$ |
| AgBr+H ₃ N | — | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{III}$ | 720 II | — | — | 3,9 „ | $\log I \sim \eta$ |
| AgBr+H ₄ NBr | — | $\frac{+}{I}$ | — | 310 II | — | — | 1,0 „ | $I \sim \eta (?)$ |
| AgCl+H ₃ N | $\frac{+}{II}$ | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{III}$ | — | — | — | 6,4 „ | $\log I \sim \eta$ |
| AgCl+H ₄ NCl | — | $\frac{+}{I}$ | — | 510 II | — | — | 4,2 „ | $I \sim \eta$ |
| AgCl+MgCl ₂ | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{I}$ | — | (310) | (211) | — | — | — |
| Ag ₂ O+H ₃ N | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{I}$ | — | — | — | — | 11,9 „ | $\log I \sim \frac{1}{\eta}$ |
| AgCN+KCN | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{I}$ | $\frac{+}{I}$ | 730, 540 310, 210 430 | — | — | 0,9 „ | $I \sim \eta$ |
| AgSCN+KSCN | (+) | — | — | (+) | — | — | — | $\log I \sim \eta$ |

¹ (G. N. Lewis Z. phys. Chem. 55, 470, 1906.)

3. Log $I \sim \eta$ az $\text{AgBr} + \text{H}_3\text{N}$, $\text{AgCl} + \text{H}_3\text{N}$, $\text{AgSCN} + \text{KSCN}$ oldatokban.

A kísérletek eredményei az 1. táblázatban vannak összefoglalva. A 2—6 oszlopokban az egyes lapok alá írt római számok a lapok nagyságbeli sorrendjét jelenti (I legnagyobb, III legkisebb), ami a növekedési sebességek fordított sorrendjének felel meg.

A kísérleti eredmények értelmezése.

Az ezüst a felületen-centrált kubusos kristályrácsban kristályosodik. Az alábbi 2. táblázat mutatja Stranski szerint¹ e kristálytípus néhány lapjának belsején² a leválási energiát:

II. Táblázat.

| Lap | 111 | 100 | 110 | 311 | 210 | 531 |
|------------------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Leválási energia | 3/3/9 | 4/1/2 | 5/3/10 | 5/2/10 | 6/2/10 | 6/3/9 |

E táblázatban a tulajdonképeni leválási energiák helyett a Kossel-féle jelölési mód szerint a háromféle közvetlen szomszéd száma van megadva. E szomszédok a kiszemelt rácponttól r , $r\sqrt{2}$, ill. $r\sqrt{3}$ távolságra vannak, ha r a rácsállandó. A Kossel—Stranski-féle fel fogás értelmében az egyes kristálylapok növekedési sebessége annál nagyobb, minél nagyobb a leválási energia a felület belsején. Ha tehát az ezüst homöopoláros kristály módjára növekszik, akkor az oktaederlapnak legkisebb a növekedési sebessége. A többi lapok növekedési sebességének (v) a sorrendje $v_{100} < v_{110} < v_{311} < v_{210} < v_{531}$. Szabadon és lassan nőtt ezüst kristály végső alakja pedig oktaeder,³ melynek csúcsait ill. éleit [100], [110], [311], [210], [531] lapok tompítják. Ha csak kétféle szomszédot veszünk tekintetbe, akkor csak [111], [100] és [110] lapok lépnek fel.

Ha az elektrolitos növesztési kísérleteknél a különböző oldatokból növesztett kristályokat áttekintjük, akkor azt látjuk, hogy nagyjából a Stranski-féle elméletnek megfelelő lapok lépnek fel, csupán csak a [311], [210] és [531] lapokat helyettesítik a [211], [310] (ill. az ehhez nagyon közelfekvő [720]) és az [521]. E tényből azt a következtetést vonhatjuk, hogy az ezüstkristályoknak komplexsóoldatokból való elektrolitos növekedése nagyjából a homöopoláros kristálynövekedés szabályai szerint megy végbe. Megjegyzendő azonban, hogy valamennyi, az elmélet által előírt lap sohasem lép fel ugyanazon a kristályon.

A tisztán homöopoláros növekedéshez az ammoniás AgCl oldatban leghasonlóbb a helyzet, mert ez oldatokban csak az [111], [100], és [110] lapok lépnek fel, s e lapok nagysága a fenti sorrendben

¹ I. N. Stranski und Kaischew: Zeitschr. f. Kristallogr. 78, 382, 1931.

² Homöopoláros kristályoknál u. is a növekedés a felület belsején meginduló rétegek útján történik.

³ L. I. N. Stranski und Kaicchew Zeitschr. f. Krystallogr. 78, 382, 1931.

csökken, teljes megegyezésben Stranski elméletével, ha csak kétféle szomszédot veszünk figyelembe. Az ammonia hatása ezek szerint csak abban áll, hogy a kristályfelület aktív helyeit, melyek az egyszerű sóoldatokban a dendritképződést okozzák, adszorpció útján ártalmatlanná teszi. E helyeken tehát adszorpció következtében kisebbé válik a leválási energia mint a felület belsején. Ez különben az [111] és [100] lapok látható növekedési rétegeiből is kitűnik, melyek a lapok közepéről indulnak ki. Az ammoniamolekulák adszorpciója a különböző kristálytani lapokon úgy látszik közelítőleg egyenlő erős, úgy hogy az adszorpció a különböző lapok leválási energiájának nagyságbeli sorrendjét nem változtatja meg. Lehet, hogy az adszorbeált ammonia-molekulák deformáló hatása okozza azt, hogy a harmadik szomszédtól jövő erők hatása nem mutatkozik (vagyis, hogy a kristályforma olyan, mint amilyennek csak kétféle szomszéd tekintetbevételénél adódik), de az is lehet, hogy a Stranski-féle elméletnek megfelelő többi lapok oly kis méretben lépnek fel, hogy nem vehetők észre.

A többi oldatokban bonyolódottabbak a viszonyok. Az egyes kristályokon ugyanis nem lép fel valamennyi lap, melyek a Stranski-féle elméletnek megfelelnek, hanem csak egyesek, viszont fellépnek olyan lapok is, melyek nem szerepelnek ez elméletben. Hogy mely lapok fejlődnek a kristályon, az kizárólag az oldatban jelenlévő ionok ill. molekulák minőségétől függ, de független az oldat koncentrációjától és az áramsűrűségtől (mindaddig, míg ez utóbbi nem oly nagy, hogy a szabályos fejlődés megszűnik). Ami az elmélettől eltérő lapokat illeti, úgy elsősorban azt látjuk, hogy tetrakiszhexaeder [720], [310], [510] csak azokon a kristályokon jelenik meg, melyeken hexaeder nem észlelhető. A tetrakiszhexaeder tehát nem kis méretben, tompító lap gyanánt lép fel, ahogy azt a Stranski-féle elmélet kívánja, hanem körülbelül olyan nagyságban mint az oktaeder, tehát növekedési sebességük is körülbelül ugyanakkora. A jodidoldatokban viszont az oktaedert helyettesíti a [211] ikozitetraeder.

A cianid-oldatokban a viszonyok megint közelebb állnak a Stranski-féle elméletben feltételezethez, mert itt a [100], [111], [110] jelentkeznek, bár ezeken kívül az [110] zóna különböző lapjai is fellépnek.

Az a tény, hogy az elektrolízis útján növekvő kristályokon hiányoznak egyes olyan lapok, melyeknek az elmélet szerint meg kellene jelenniök, másrészt viszont fellépnek olyan lapok, melyekről az egyszerű Stranski-féle elmélet nem ad számot, s hogy a különböző oldatokban különböző lapok lépnek fel, kétségtől az oldatban jelenlévő ionok, illetve molekulák adszorpciójára vezethető vissza. Az eredeti gömbkristály úgy tekinthető, hogy azon minden lehető lap jelen van mikroszkopos vagy szubmikroszkopos dimenzióban. A zavartalan növekedéskor mármint azok a felületek fejlődnek ki makroszkopos méretűvé, amelyeken a legkisebb a leválási energia. Azoknál a lapoknál ugyanis, melyeknél a felület belsején nagy a leválási energia a tangenciális növekedési sebesség nem elég nagy a felületre merőleges irányú növekedési sebességhez képest, s ennélfogva nincsen biztosítva a sík felületek kialakulása. Ha mármint a lapokon idegen ionok adszorbeálódnak, akkor a semlegesített fémionnak a

kristályrácsba való beilleszkedése előtt ez adszorbeált ionokat vagy molekulákat el kell távolítani. Ez eltávolítás céljából az adszorpciós energiát kell az adszorbeált ionnal ill. molekulával közölni, legalábbis reakciókinetikai értelemben vett aktiválási energia alakjában. (Ha ugyanis a deszorbeált ionok a fémleválás után újra adszorbeálódnak, akkor a befektetett adszorpciós energiát visszanyerjük, úgy hogy ez csak aktiválási energia szerepét játsza.) A különböző lapokon létrejövő adszorpció erőssége, vagyis az adszorpciós energia nagysága adott külső körülmények között első sorban attól függ, hogy milyen sűrűn foglalnak helyet a legfelső rácssíkon a kristály atomjai, ezen túlmenően azonban az alatta lévő rácssík távolságától, és szerkezetétől is függ.

Az adszorpció következtében az effektív leválási energia ill. a leválás aktiválási energiája (= a leválási energia a szabad felületen levonva belőle az adszorbeált ion eltávolításához szükséges energiát) csökken a tiszta felület leválási energiájához képest, és pedig e csökkenés a különböző lapokon különböző mértékű. Ha a leválási energia valamely kristálytani lapon különösen kicsivé válik, akkor e lap helyén egyáltalán nem képződnek új rácssíkok, s a környező lapok növekedése folytán krátterszerű bemélyedés alakul ki, mint az a jodid-oldatokból nőtt kristályokon az [111] lapok helyén megfigyelhető. A további fejlődés folyamán a bemélyedések kitöltődhetnek, s a környező lapok metszhetik egymást. Ha a relatív effektív leválási energia az adszorpció következtében valamely lapon különösen nagygyá válik (vagyis a többi felületeken sokkal nagyobb mértékben csökken a leválási energia mint az említetten), akkor ez nem lép fel a kristályon sík felület alakjában, hanem e helyen a gömbfelület változatlan alakkal, azaz domborúan, növekszik tovább (pl. az [100] a bromidoldatokban). Makroszkopos kiterjedésben azok a lapok lépnek fel a kristályon, melyeken a relatív effektív leválási energia elég kicsi.

Ezzel kapcsolatban felmerül természetesen az a kérdés, hogy mely lapokon lesz a relatív effektív leválási energia a felület makroszkopos méretben való megjelenésére megfelelő nagyságú. A relatív effektív leválási energia, mint láttuk, egyrészt a szabad felületen való leválási energiától, másrészt az adszorpciós-energiától függ. A szabad felületen való leválási energiának a változása a lapindexek függvényeként átlátható (nagyjában nő a lapindexek növekedtével, esetleg oszcillálva), az adszorpciós energiának a változása azonban, bonyolódott térbeli befolyások közbenjátszása miatt, egyelőre nem tekinthető át, különösen nem olyan bonyolódott rendszerben, mint amilyenek a komplexsóoldatok, melyekben sokféle ion, ill. molekula van jelen. Jól definiált magas indexű lapok (pl. [720]) fellépése arra mutat, hogy az illető felületen az effektív leválási energiának minimuma van. A rendelkezésre álló kísérleti anyag nem elegendő azoknak az általános elveknek a megállapítására, melyek megszabják, hogy melyik felületen lép fel az effektív leválási energia minimuma.

Arra is lehetne gondolni, hogy a növekedés közben a katód körül uralkodó túltelítettség nagysága befolyásolja a fellépő felület minőségét. Ez azonban nem így van. A katód körül fellépő túltelítettség mértéke ugyanis a katódon elektrolízis közben fellépő túl-

feszültség, s a külön e célból végzett kísérletek tanúsága szerint (l. 1. táblázat) a túlfeszültség nagysága és a fellépő felületek minősége között nem vehető észre összefüggés.

A kísérleti eredményeket más szempontból is vizsgálhatjuk. Az oldatokban, melyekben az ezüstkristályok növekedtek az ezüst komplex-alakban volt jelen, és pedig egy részükben az anionban, más részükben a kationban. Felmerül mármost az a kérdés, hogy befolyásolja-e az elektrolitos kristálynövekedés jelenségeit. A kísérletek azt mutatják, hogy e körülmény nincsen számottevő befolyással, mert az ammoniás oldatok, melyekben az ezüst a kationban van, nem mutatnak lényeges különbséget, sem a fellépő felületek számát sem minőségét illetően, a többi oldatokkal szemben, melyekben az ezüst a komplex anion alkatrésze. Ez a körülmény azonban nem jelenti azt, hogy e kétféle oldatban az elektrolitos fémleválás mechanizmusa ugyanaz, hanem azáltal magyarázható, hogy a kristály habitusa a fentebb vázolt módon az oldatban lévő ionok ill. molekulák adszorpciója szabja meg. Az áramsűrűség-potenciálgörbék alakja mutatja, hogy a különböző oldatokban különböző a fémleválás mechanizmusa.

Az ammoniás AgBr és AgCl oldatokban valamint a rhodanid-oldatokban $\log I \sim \eta$. Az á.-p.-görbének ez az alakja azt jelenti,¹ hogy a fémleválasztásnál az ionok semlegesítése a leglassúbb, tehát sebesség-meghatározó részfolyamat, és hogy a semlegesített ezüst atomoknak a kristályrácsba való elhelyezkedésénél fellépő akadályok aránylag kisebbek. Azt azonban a kísérletek alapján nem lehet eldönteni, hogy vajjon a $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \ominus \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ folyamat-e a lassú és a semleges molekula gyorsan disszociál az $\text{Ag} + 2\text{NH}_3$ egyenlet értelmében, vagy pedig a komplexion először $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ -ra disszociál s az ezüst-ion semlegesítése a lassú folyamat.

Míg az ammoniás ezüstháloid oldatokban a fémleválás mechanizmusa megérthető, addig a többi oldatokban sokkal bonyolódottabbak a viszonyok. Tulajdonképpen egyelőre nem is tudunk magunknak minden tekintetben kielégítő képet alkotni arról, hogy miképpen történik a fémleválás olyan oldatokból, melyekben az ezüst az anion alkatrésze. A régi Hittorff-féle felfogás szerint először az alkali ion válik ki pl. a $\text{KAg}(\text{CN})_2$ oldatból, s kiváltott alkalifém szekunder hatására bomlik el a komplexion ezüstkiválás mellett. E magyarázat azonban az ezüstnek a komplex cianidoldatban mutatott alacsony leválási potenciálja miatt igen valószínűtlen. Így pl. 2 norm. KCN oldatból az ezüst kb. 0,4 volt potenciálnál (n-hidrogén elektróddal szemben nézve) válik le. Nehezen hihető, hogy primer módon K váljon le, mikor a K normálpotenciálja $-2,9$ volt. Az a nézet sem tartható, mint arra már Haber² is rámutatott, mely szerint a komplexionok igen kis mérvű disszociációja folytán jelenlévő szabad ezüstionok válnak le, mert a tapasztalattal csak úgy lehet összhangban maradni, ha a fénysebességet meghaladó disszociáció-sebességet tételezünk fel, ami természetesen lehetetlen. A komplexsóoldatokból való ezüstleválás magyarázatára újabban Glasstone³ feltételezi, hogy az oldatban

¹ T. Erdey-Grúz und M. Volmer: Zeitschr. phys. Chem. (A) 157, 166, 1931.

² F. Haber: Zeitschr. Elektrochemie 10, 433, 1904.

³ S. Glasstone Journ. Chem. Soc. London 1929, 699.

komplex kationok pl. Ag_2CN^+ vannak jelen, melyek a leváló ezüstöt a katódhoz szállítják. Azonban ez a magyarázat sem megnyugtató, mert bár Hellwig¹ kimutatta, hogy tömény AgNO_3 -ban oldott AgJ esetén vannak Ag_2J^+ kationok jelen, s valószínűvé tette, hogy tömény AgNO_3 -ban oldott AgCN esetén Ag_2CN^+ összetételű kationok is előfordulnak, mégis igen valószínűtlen, hogy e komplex kationok olyan oldatokban is előforduljanak az áramvezetés ellátására elegendő mennyiségben, amelyekben a komplexképző anion tízszeres túlsúlyban van az ezüstionnal szemben.

A komplex-anionos oldatokban egykristály-katódokon felvett á.-p.-görbék sem vizsik e kérdést közelebb a megoldásához. Az á.-p.-görbék ugyanis a vizsgált jodid, bromid és thiocyanat oldatokban különböző alakúak, úgy hogy e komplex-anionos oldatokban e tekintetben nem állapíthatók meg közös vonások. A jodidoldatokban és az ammoniás Ag_2O oldatokban $\log I \sim \frac{1}{\eta}$, ez esetekben tehát,²

legalább is a fejlődés kezdetén, a kétdimenziós gócképződés a sebességmeghatározó részfolyamat. E két oldat közös sajátága, hogy ezekben a kockalapnak a legkisebb növekedési sebessége. Arra vonatkozóan, hogy szerepet játszik-e a tény, az á.-p.-görbe alakjának a megszabásánál, nem lehet semmi biztosat mondani. Mindenesetre különös, hogy az ezekből az oldatokból nőtt kristályokon a kockalapok nem különösen simák, sőt az Ag_2O oldatokból nőttökön egyenesen érdesek, holott azt lehetne várni, hogy azok a felületek, melyeken a kétdimenziós gócképződés a sebességmeghatározó folyamat, különösen simák.

Az $\text{AgBr} + \text{KBr}$, $\text{AgCl} + \text{H}_4\text{NCl}$, $\text{AgCN} + \text{KCN}$ oldatokban $I \sim \eta$ ami arra mutat, hogy a felületi gócok rétegszerű szétterjedése, ill. az anyagszállítás a növekvő helyekhez a leglassúbb, tehát sebességmeghatározó folyamat.

A meglévő kísérleti anyag nem elégséges ahhoz, hogy az egykristályokon felvett á.-p.-görbékéből általános érvényű következtetéseket vonhassunk. További beható s más fémekre is kiterjedő vizsgálatok, melyek részben már folyamatban vannak, talán fényt fognak e kérdésre vetni.

E kísérletek kivitelét részben a Természettudományi Tanács, részben az amsterdami kir. Tudományos Akadémia van't Hoff-alapítványának a támogatása tette lehetővé, miért is ez intézményeknek e helyütt is hálás köszönetemet fejezem ki.

Über das elektrolytische Wachstum von Silberkristallen. S. Zeitschr. f. phys. Chem. A. 172, 157, 1935.

¹ K. Hellwig Zeitschr. anorg. Chem. 25, 157, 1900.

² T. Erdey-Grúz und. M. Volmer loc. cit.

Az ezüstsulfid kristályos szerkezetének röntgenografikus vizsgálata.

Goll György és Bakos Tibor-tól.

Érk. 1936. V. 19.

Dolgozatunk célja számot adni azon vizsgálatainkról, melyeket a Debye—Scherrer-féle röntgenografikus módszer alkalmazásával eddig ismeretlen finom szerkezetű kristályok belső szerkezetének megállapítására végeztünk s melyek során először az ezüstsulfiddal (Ag_2S) foglalkoztunk.

A vizsgálathoz szükséges anyag előállítása végett híg ezüstnitrát-oldatba kénhidrogént vezettünk. Az oldat meleg volt, hogy lehetőleg kevés kén váljék ki. A keletkezett csapadékot (Ag_2S) leszűrve, forró vízzel többször kimostuk, majd vákuumban, P_2O_5 fölött szárítottuk és az esetleg bennmaradt kén eltávolítása végett fedett téglyben $6-700^\circ$ -ig hevítve kiizzítottuk. Ebből az izzított tömegből vágtuk ki a preparatum-palcát, melyet azután hengerre kalapáltunk.

A röntgenfelvételek egy speciálisan kristálystrukturavizsgálatok céljaira szerkesztett SRV-apparátussal készültek, melynél maga a cső és a kamrák állványai a transzformátor-szekrény tetején voltak elhelyezve. Mint fényforrást egy Coolidge-típusú Siemens—Osram csövet használtunk, melynek rézantikatódjá folyóvízhűtésre van berendezve s belőle a röntgenfény négy Lindemann-ablakon keresztül jöhet ki. Az egész lámpa sugárvédő köpennyel van körülvéve, csakis az ablakoknak megfelelő nyílásokkal.

A felvételeket két különböző nagyságú Debye-kamarában készítettük. A kisebb kamara a preparátum forgathatása céljából óraművel volt felszerelve, a nagyobbikban ezt szükség esetén motor végezte.

Az expozíciókat átlag 40 kV feszültség és 15—20 mA áram mellett készítettük.

Még a legelső próbafelvétel előhívása előtt számításokat végeztünk a filmen várható gyűrűkre vonatkozólag.

Egyrészt, mivel az előállítási mód következményeként a preparátumnak feltétlenül kell tartalmaznia színezüstöt, biztosra várhattuk a filmen az ezüst-struktúrától származó gyűrűket s ezért kiszámítottuk, hogy a használt $\text{CuK}\alpha$ -sugárzást az ezüst különböző hálózati síkjai mekkora ϑ szögekkel térítik el eredeti irányától és hogy a létrejövő gyűrűk feketedései (az intenzitások) hogyan viszonylanak egymáshoz. E számítást az ezüst ismert strukturája és az ismert hullámhossz alapján végeztük (felületen centrált szabályos rács, $d = 4,085 \text{ \AA}$ rácsállandóval; $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$), az eredményeket az I. táblázat tünteti fel. Az intenzitások számértékeit úgy normiroztuk, hogy a leg-erősebb vonal intenzitása 100 legyen.

Másrészt, krisztallografiai és kémiai analógiák alapján az Ag_2S várható strukturájára tettünk feltevéseket és ezek alapján is végeztünk számításokat. A krisztallografia szerint ugyanis az ezüstsulfid és az ezüstoxid egyaránt a szabályos rendszer hexakisoktaéderes osztályában kristályosodnak, ez a körülmény pedig az oxidok és szulfidok kémiai hasonlóságaival együtt indokoltá teszi azt a feltevést,

hogy finom szerkezeteik (az atomoknak egymáshoz képest való elhelyezkedése) is azonosak. E feltevést egyébként az a nagyszámú észlelt eset is alátámasztja, amely a Mitscherlich-féle izomorfia-törvénynek is alapját képezi.

I. táblázat.

Ag-ról CuK α -sugárzással származó Debye-gyűrűk nyílásszögei és intenzitásai.

| h, k, l | $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ | ϑ | 2ϑ | Intenzitás |
|---------|------------------------------|-------------|--------------|------------|
| 1 1 1 | 0,106 | 38,1° | 76,2° | 100 |
| 2 0 0 | 0,142 | 44,3 | 88,5 | 52 |
| 2 2 0 | 0,284 | 64,4 | 128,8 | 41 |
| 3 1 1 | 0,390 | 77,3 | 154,7 | 53 |
| 2 2 2 | 0,426 | 81,5 | 162,9 | 16 |
| 4 0 0 | 0,568 | 97,8 | 185,6 | 9 |
| 3 3 1 | 0,674 | 110,4 | 220,8 | 33 |
| 4 2 0 | 0,710 | 114,8 | 229,6 | 33 |
| 4 2 2 | 0,852 | 134,7 | 269,4 | 34 |
| 5 1 1 | 0,958 | 156,4 | 312,7 | 55 |
| 3 3 3 | | | | |

Már pedig Davey¹ és Wyckoff² vizsgálatainak megegyező eredményei alapján ismeretes az Ag₂O finom szerkezete: egy elemi cellában, ami itt kocka és éle a rácsállandó, két molekula helyezkedik el és pedig az ú. n. kuprit-struktúra szerint, vagyis az Ag-atomok felületen, az O-k pedig térben centrált szabályos rácsot alkotnak, melyek egymáshoz képest a kocka átlójának negyedével el vannak tolva. Ha tehát az Ag₂O kristályba egy a szabályos rendszernek megfelelő derékszögű koordinátarendszert gondolunk, úgy, hogy origója egy O-atom középpontjába essék, tengelyei a kristály tengelyeivel párhuzamosak legyenek, hosszegységnek pedig a rácsállandót vesszük, akkor a tetszőleges egész számoktól eltekintve egy elemi kockában ülő O-atomok középpontjainak koordinátái 0,0,0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, és a négy Ag-

atoméinak pedig: $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ lesznek.

Ha most feltesszük, hogy az ezüstsulfidban ugyanilyen az atomok elhelyezkedése (csak O helyett S-t írva), akkor az elemi kocka tömegéből és az Ag₂S sűrűségéből kiszámíthatjuk a feltételnek megfelelő rácsállandó-értéket. Ugyanis az elemi kockában ülő tömeg egyrészt:

$$4 \text{ Ag} + 2 \text{ S} = (4 \cdot 107,88 + 2 \cdot 32,07) m_H = \frac{495,66}{6,07 \cdot 10^{23}} \text{ gramm},$$

másrészt, a sűrűség alapján (Ag₂S sűrűsége: $d = 6,85 \text{ cgs}^3$):

$$6,85 d^3 \text{ gramm}$$

(egy elemi kocka éppen az a legkisebb térfogat, de már fontos az alakja is, melynek tömege még a térfogat és sűrűség szorzataként

¹ 2 és ³ Landolt—Börnstein.

kiszámítható, mert már egy ennél kisebb tömegelem nem tekinthető homogénnek. E két kifejezés egyenlőségéből kiszámítható a feltételezett strukturának megfelelő rácsállandó: $d = 4,92 \text{ \AA}$.

Ebből az adatból az ezüstnél követett eljáráshoz hasonlóan kiszámíthattuk volna, hogy mely elhajlási szögeknek várható a filmen gyűrűk, de a számítást csak addig végeztük el, hogy d és λ számértékeiből a

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4d^2} (h^2 + k^2 + l^2) = 0,0244 (h^2 + k^2 + l^2)$$

egyenletben az állandó értékét meghatároztuk. Ha a filmen oly gyűrűket találunk, melyek ϑ -ira a $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ a 0,0244 valamely egész számú többszöröse, azok a számított Ag_2S -strukturából származóknak minősíthetők, akkor pedig feltevésünk már részben, t. i. a rácsállandóra vonatkozóan, igazolódik.

Hogy a filmen idegen anyagtól származó gyűrűket is várunk (az ezüstről eredőket), az nemhogy zavaró körülmény lenne, mert hisz eredetüket előre tudva a keresett struktúra számításához úgysem használjuk fel őket, hanem ép ellenkezőleg, ezzel a kamrát pontosan ellenőrizhetjük. Ezeknek a gyűrűknek ugyanis a felvételeken feltétlenül meg kell jelenniük és ha nem pontosan a várt helyen mutatkoznak, úgy kis hibák jelenlétére figyelmeztetnek. Éppen ezáltal a film vastagsága és esetleges egyenetlen fekvése miatt a többi gyűrűben is netalán fellépő kis hibákat számítás útján kiküszöbölhetjük.

A feltételeknek tehát tulajdonképpen csak az elméleti feltevéseket kellett igazolniuk és pedig a gyűrűk helyzetével a rácsállandót, intenzitásaikkal pedig a belső szerkezetet, a tulajdonképeni strukturát.

A célszerű expozíciós idő megállapítására mindkét kamrában több előzetes felvételt készítettünk, aránylag rövid expozíciókkal. Egyidejűleg a preparátumot is változtattuk, különböző vastagságú pálcákat alkalmaztunk. Ezeknél a felvételeknél a pálcát egyáltalán nem, csak részben, vagy az egész idő alatt forgattuk, így a feketedések vagy csak pontokból, vagy csak vonalakkból álltak, illetőleg folytonos gyűrűk voltak. A nagy kamrában átlag másfélszer hosszabb expozíciók adtak ugyanolyan feketedésű gyűrűket, mint a kicsiben, ami természetes is, mert itt a preparátum-film távolsága kétakkora. E hátránnyal szemben a nagy kamra azért előnyösebb, mert a gyűrűk átmérői pontosabban mérhetők ki és a felvételek jóval tisztábbak. A kis felvételeknél ugyanis a kamra besugárzott részeiből származó szekundér sugárzás erős fátyolt okozott. A nagy kamrában is volt ugyan fátyol, de jóval gyengébb, mint a kicsiben. A kis kamrában e fátyol kitanulmányozására egy ú. n. vakfelvételt is készítettünk, preparátum nélkül. Végül egy-egy 30, illetőleg 50 órás felvételt készítettünk, mindkettőnél a preparátumot az egész expozíciós idő alatt forgatva.

Az összes felvételek igen jó megegyezésben vannak egymással és előzetes számításaink eredményeivel. Mindegyiken megtalálhatók az ezüst-strukturától várt gyűrűk közül a nagyobb intenzitással szereplők (a 16 és 9 intenzitású vonalak egy felvételen sem voltak fel-

fedezhető) és mindegyiken az előre számított rendszerbe lehetett beleilleszteni az ezüstéin kívül fellépő vonalakat.

II. táblázat.
Egy Ag_2S -felvétel számítása.

| Átmérő mm. | Pálca- korrek- ció mm. | Korri- gált átmérő | Ag vona- lak eltérése | Ag alapján korrek- ció | 2ϑ | $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ | h k l |
|---------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------------------|------------|
| 64,2 | -0,6 | 63,6 | | -0,3 | 63,3° | 0,074 = 3,0,0247 | 1 1 1 |
| 74,5 | -0,6 | 73,9 | | -0,4 | 73,5 | 0,099 = 4,0,0248 | 2 0 0 |
| 77,2 | -0,6 | 76,6 | -0,4 | | | | |
| 89,6 | -0,5 | 89,1 | -0,6 | | | | |
| 105,5 | -0,4 | 105,1 | | -0,6 | 104,5 | 0,195 = 8,0,0244 | 2 2 0 |
| 126,2 | -0,3 | 125,9 | | -0,5 | 125,4 | 0,272 = 11,0,0247 | 3 1 1 |
| 129,6 | -0,3 | 129,3 | -0,5 | | | | |
| 132,8 | -0,3 | 132,5 | | -0,5 | 132,0 | 0,297 = 12,0,0247 | 2 2 2 |
| 155,6 | -0,2 | 155,4 | -0,7 | -0,7 | 154,7 | 0,390 = 16,0,0244 | 4 0 0 |
| 174,9 | 0,0 | 174,9 | | -0,8 | 174,1 | 0,474 = 19,0,0249 | 3 3 1 |
| 180,0 | 0,0 | 180,0 | | -0,8 | 179,2 | 0,497 = 20,0,0248 | 4 2 0 |
| 201,7 | +0,1 | 201,8 | | -1,0 | 200,8 | 0,591 = 24,0,0246 | 4 2 2 |
| 221,7 | +0,2 | 221,9 | -1,1 | -1,1 | 220,8 | 0,674 = 27,0,0250 | 333 és 511 |
| 230,8 | +0,3 | 231,1 | -1,5 | | | | |

A II. táblázaton az utolsó nagykamrabeli felvétel számítása van feltüntetve. Mivel itt a filmkamra kerülete 360 mm, a gyűrűk szintén mm-ben mért átmérői a 2ϑ közelítő értékeit adják fokokban. Hogy pontos értékeiket megkapjuk, korrekciókat kell alkalmaznunk. Elsősorban a preparátum-pálca vastagsága miatt kell javítást alkalmazni. A pálcának ugyanis, különösen erősen abszorbeáló anyagok esetén majdnem kizárólag csak felületi rétegei reflektálhatják a fényt, így ez a filmhengerre vonatkozólag excentrikus eredetű. Ez számításba vehető, ha a lemért átmérőkhöz $D \cos \vartheta$ -t adunk, hol D a pálca átmérője, a jelen esetben 0,7 mm. Így azon átmérőket kapjuk, amelyek pontosan a tengelyben elhelyezett felületekről visszaverődött fénytől származtak volna, amelyekre az ismert összefüggés vonatkozik. Ezután a már említett alapon (Ag-vonalak eltérései) még egy korrekciót alkalmaztunk, feltüntettük az Ag-nál észlelhető differenciákat és az ezekből interpolált korrekciókat. A javított 2ϑ -értékekből számított $\sin \vartheta$ -k között az ezüstéit már nem írtuk fel, mert ugyanis csak a számítottak állhatnának ott.

A $\sin \vartheta$ -oszlopban már most könnyű az előre számított 0,0244 közel egész számú többszöröseit felfedezni. Mindegyikből adódik 4d egy-egy észlelt értéke, ezekből középértéket véve kiszámíthatjuk az észlelt rácsállandót: $= 4,89 \text{ \AA}$, ami az előre számított értékkel igen jó (0,6%-os) megegyezésben van. A strukturára való feltevésünk tehát a rácsállandóra vonatkozólag helyesnek bizonyult, egy elemi cella valóban két molekulát kell, hogy tartalmazzon.

Meg kell most még vizsgálnunk, hogy a tulajdonképeni strukturára, az elemi kocka belső szerkezetére alkalmazott feltevésünk is igaznak bizonyul-e? Evégből a gyűrűk intenzitásait kell szemügyre vennünk. Az eljárás itt mindig csak az lehet, hogy feltételezünk valamely strukturát s az abból számítható intenzitásokat összehason-

lítjuk a filmen találtakkal. Nálunk a feltevés már megvan, most csak a belőle következő intenzitásokat kell kiszámítanunk.

Az intenzitások számításánál, mint ismeretes, több arányossági tényezőt kell figyelembe venni. Ezek:

1. A strukturfaktor (strukturamplitudó). Ezzel az egy elemi cellában, a strukturában ülő atomokból kiinduló szekundér röntgensugárzás amplitudóját számítjuk, természetesen csak relatíve, az különböző elhajlítási irányokra vonatkozólag. Értéke 0 is lehet, akkor a megfelelő irányban a különböző atomokgerjesztette szekundérsugarak kioltják egymást. Mivel az elhajlítási irányokat a hálózati síkok indexei definiálják, e faktor is az elhajlító sík indexeitől függ. Általában, ha az atomok koordinátái a cellában α , β , γ (valódi törtek), reflexióképességeik pedig A_v ($v=1,2,\dots$) akkor a h , k , l indexű síkról reflektált fényre a strukturamplitudó négyzete:

$$A_{hkl}^2 = \left[\sum_v A_v \cdot \cos 2\pi(\alpha_v h + \beta_v k + \gamma_v l) \right]^2 + \left[\sum_v A_v \cdot \sin 2\pi(\alpha_v h + \beta_v k + \gamma_v l) \right]^2$$

A mi esetünkben, a feltételezett atomkoordinátákkal, egyszerűsítések után (Ag és S az illető atomok reflexióképességeit jelentik):

$$A_{hkl}^2 = \left[4Ag \cdot \cos h \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \cos k \cdot \frac{\pi}{2} \cos l \cdot \frac{\pi}{2} + 2S \cos^2(h+k+l) \frac{\pi}{2} \right]^2 + \left[4Ag \sin h \cdot \frac{\pi}{2} \sin k \cdot \frac{\pi}{2} \sin l \cdot \frac{\pi}{2} \right]^2$$

Ha $h+k+l$ páratlan szám, akkor a kéntől származó rész 0, ha pedig h, k, l vegyesek (van köztük páros és páratlan szám is) akkor az ezüsté tűnik el. Ezek kombinálásából öt különböző eset lehetséges:

$$\begin{aligned} A_{hkl}^2 &= 0, & \text{ha } hkl \text{ közül egyik páratlan, a másik kettő páros;} \\ &2S, & \text{ha } hkl \text{ közül egyik páros, a másik kettő páratlan;} \\ &4Ag, & \text{ha } hkl \text{ mind páratlan;} \\ &4Ag+2S, & \text{ha } hkl \text{ mind páros és összegük } 4n \text{ alakú szám;} \\ &-4Ag+2S, & \text{ha } hkl \text{ mind páros és összegük } 4n+2 \text{ alakú szám.} \end{aligned}$$

A reflexióképességet az atom rendszámával, vagy bizonyos esetekben elektronszámával szokás arányosnak venni, tehát írhatjuk: Ag 47, S 16. Az intenzitás az amplitudó négyzetével lesz arányos, tehát az öt különböző esetben 0, 1024, 35344, 48400 és 24336 lesznek az arányossági tényezők, vagy helyettük a velük arányos 0, 1, 35, 48 és 24.

2. A Lorentz-faktor arra a tapasztalati tényre ad magyarázatot, hogy a nagyobb indexű hálózati síkok, melyek sűrűbben vannak egymás mellett, ezért egy síkon aránylag kevesebb atom ül, kisebb mértékben reflektálnak, vagyis, hogy a sík reflexióképessége arányos felületi sűrűségével. Ennek az az oka, hogy a filmen észlelt feketedések nem az intenzitásmaximumoknak, hanem az intenzitás integrálértékeinek felelnek meg, amelyekhez pedig a maximumon kívül az a sugárzás is hozzájárult, mely az érkező primer fényen csak közelítőleg teljesíti az elhajlítási feltételeket és intenzitása is ennek arányában gyengébb. Ezekhez a kisebb, de el mégsem hanyagolható inten-

zításoknak a számbavétele arra az eredményre vezet, hogy szabályos rendszerbeli kristályoknál a hkl síkról visszavert fény erőssége arányos az indexnégyzetösszeg reciprok értékével. Ezt az arányossági tényezőt nevezzük első kiszámítójáról Lorentz-faktornak.

3. A polarizációs faktorról azt vesszük számításba, hogy a preparátumban létrejövő szekundérsugárzás erőssége függ az iránytól és pedig a ϑ -irányban $1 + \cos^2 \vartheta$ -val arányos.

4. Az utolsó faktor, a „felügyeletgyakorisági szám” alkalmazására az a megfontolás vezet, hogy a szemcsék minden lehető irányítása úgy is felfogható, mint egy szemcsének minden lehető irányba való forgatása, eközben pedig egy bizonyos h, k, l síkról származó reflexió annyiszor jöhet létre, ahány az illető síkkal ekvivalens síkja van a kristálynak, tehát az intenzitás is arányosan növekszik e számmal. Mivel a szabályos rendszernél mind a három tengely ekvivalens egymással, azért a h, k, l sík pl. a k, l, h síkkal, vagy a l, k, h-val is ekvivalens (hol a felső vonal a krisztallografiai szokás szerint elhelyezett minuszjel). Ha h, k, l három egymástól és 0-tól különböző szám, akkor a

hkl, hhl, hhh, hkO, hhO, hOO

síkra vonatkozólag az ekvivalens síkok száma (természetesen csak a szabályos rendszerre):

48, 24, 8, 24, 12, 6.

Már most az intenzitást e négy arányossági tényező szorzatával vesszük arányosnak. Az I. táblázatban feltüntetett intenzitásokat is így számítottuk ki. A III. táblázatban a II.-n észlelt ezüstsulfidvonalakra az egyes intenzitásfaktorok értékei vannak feltüntetve, szorzataik pedig ismét 100-ra vannak normírozva.

III. táblázat.

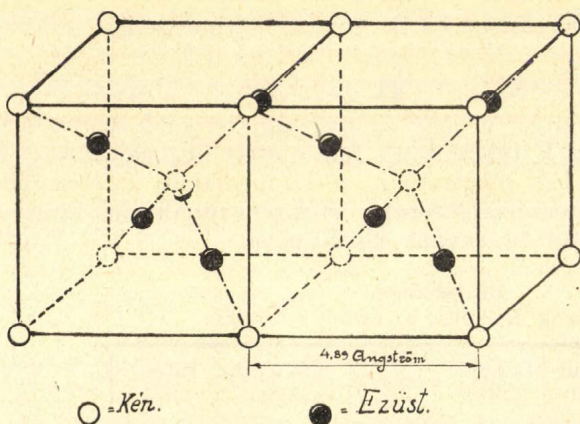
Intenzitások számítása az észlelt vonalakra.

| h k l | Struktur-faktor | Lorentz-faktor | Polarizációs faktor | Fel. gyak. szám | Intenzitás |
|-------|-----------------|----------------|---------------------|-----------------|------------|
| 1 1 1 | 35 | $\frac{1}{3}$ | 1,72 | 8 | 100 |
| 2 0 0 | 24 | $\frac{1}{4}$ | 1,64 | 6 | 36 |
| 2 2 0 | 48 | $\frac{1}{8}$ | 1,37 | 12 | 61 |
| 3 1 1 | 35 | $\frac{1}{11}$ | 1,21 | 24 | 57 |
| 2 3 2 | 24 | $\frac{1}{12}$ | 1,16 | 8 | 12 |
| 4 0 0 | 48 | $\frac{1}{16}$ | 1,05 | 6 | 12 |
| 3 2 1 | 35 | $\frac{1}{19}$ | 1,00 | 24 | 27 |
| 4 2 0 | 24 | $\frac{1}{20}$ | 1,00 | 24 | 18 |
| 4 2 2 | 48 | $\frac{1}{24}$ | 1,03 | 24 | 30 |
| 3 3 3 | 35 | $\frac{1}{27}$ | 1,12 | 8 | 28 |
| 5 1 1 | 35 | $\frac{1}{27}$ | 1,12 | 24 | |

E szám adatoknak a film feketedéseivel való pontos összehasonlítása — sajnos — nem állt módunkban, mert a fátylak miatt még a legtisztább film sem volt fotometrálnak. Azonban vizuális összehasonlítás szerint a feketedések az összes felvételeinken a számított intenzitásokkal igen jó megegyezésben vannak, tehát struktúra-feltevésünket igazolják.

Most csak mégeggyfélekép akarjuk igazolni a feltevés helyességét. A már megállapított pontos rácsállandóból és a feltett strukturából kiszámítottuk az ezüstszulfid-strukturától nyerhető összes gyűrűk nyílásszögeit és intenzitásaikat is. Ha ezek közt nagy erősséggel szerepelne egy a filmen nem található gyűrű, e körülmény megállapításunk helyességét kétségbe vonná. A számított intenzitások közt valóban találunk nagyobbakat, mint az észlelt legkisebb ezüstszulfid-erősség, de ezekre a ϑ oly nagy, hogy filmünkön már nem jelenhettek meg. Ezeken kívül azonban még két vonal hiányzik, egyik a 400, a másik pedig a 333 és 511 síkokról kellene, hogy létrejöjjön. Ezekre pedig a ϑ annyira közel áll egy-egy ezüstgyűrűéhez, hogy mivel külön nem észleltük, csak ezüstnek minősítettük őket. A táblázaton ezek is szerepelnek, bár a kettős eredet miatt erősségük nem hasonlítható más vonalakéhoz.

Szóval a feltett strukturából következő összes erősebb vonalak a filmen is megtalálhatók. Ezek alapján kimondhatjuk, hogy az ezüstszulfid a kupritstruktura szerint kristályosodik, rácsállandója pedig $d = 4,89 \text{ \AA}$. Benne minden kénatomot négy ezüstatom vesz körül, ezek



egy szabályos tetraéder csúcsain ülnek, melynek középpontja a kénatom, az ezüstatomok pedig két kénatom közt ülnek a távolság felében. Az ábra az atomoknak két szomszédos elemi kockában való elhelyezkedését tünteti fel, a sötét gömbök ezüstöt, a világosak ként jelentenek.

Dolgozatunkat a kir. József Műegyetem Kísérleti Fizikai Inté-

zetében készítettük. Igazgatójának, Pogány Béla dr. ny. r. tanár úr Öméltóságának a felszerelés átengedéséért és jóindulatú támogatásáért e helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki. Köszönettel tartozunk Strauss Hermann műegyetemi ny. r. tanár úr Öméltóságának is, ki értékes tanácsaival szintén állandóan támogatta munkánkat.

Über die Struktur des Silbersulfids.

Die Verfasser untersuchten die Struktur des Silbersulfids röntgenografisch nach der Methode Debye—Scherrer an künstlichen Silbersulfid Praeparaten, die noch metallisches Silber enthielten. Infolge des Silbergehaltes ist die Linienreduktion sehr bequem gewesen. Die vermutete struktur nach der Type des Cuprits ist bestätigt und ist eine Gitterkonstante von $4,89 \text{ \AA}$ gefunden.

A. G. Goll u. T. Bakos.

A cukor jodometriás meghatározása.*

Bitskei József-től.

Érk. 1936. V. 18.

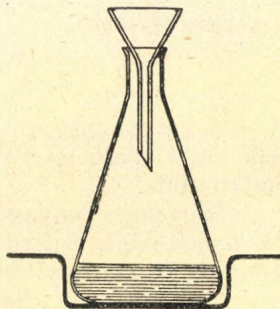
A cukornak a legrégebb és legáltalánosabban használt mennyiségi meghatározási módja a lúgos rézsóoldat redukálásán alapszik. A cukor és az általa kiválasztott kuprooxid között azonban nem lévén stöchiometriai összefüggés, e módszer javítása ezidő szerint a kísérleti feltételek kedvezőbbé tételével, meg a keletkezett kuprooxid pontosabb meghatározásával látszik elérhetőnek.

Maga a meghatározás ugyanis két egymástól különálló részből, úgy mint 1. a kétértékű réz és a cukor között lúgos közegben lezajló oxidációs-redukációs folyamatból és 2. a keletkezett kuprooxid, illetőleg az elhasznált kétértékű réz mennyiségének meghatározásából áll.

1. A lúgos rézsóoldat redukálása.

Szükséges anyagok: 1. A) oldat: 69,28 g krist. rézszulfát oldva 1 literre; 2. B) oldat: 346 g Seignette-só és 100 g nátriumhidroxid oldva 1 literre; 3. lencsenagyságú fehér márványdarabkák a forralás egyenletessé tételére.

Kivitel: A legcélszerűbb nagyjából a Schoorl** által ajánlott munkamenetet követni, melyet némi változtatással a következőkben foglalhatunk össze: A cukoroldatnak 300 cm³-es Erlenmeyer-lombikba mért 5—20 cm³-nyi mennyiségéhez 10 cm³ A) oldatot mérünk és az elegyet desztillált vízzel 40 cm³-re hígítjuk. A lombikba most 5—10 márványdarabkát csúsztatunk és adagolóból 10 cm³-nyi B) oldatot öntünk. Az 50 cm³-nyi elegyet magában foglaló lombikot — szájára 5—6 cm-es átmérőjű tölesért helyezve — most egy kb. 17 × 17 cm nagyságú és 0,6 mm vastagságú vaslemez közepére állítjuk, mely mintegy 9,3 cm átmérőjű kör alakban, kb. 16 mm mélyre sülyesztett és a vasháromláb nyílásába esik. (1. ábra). A már előre felmelegített vaslemez alá helyezett Bunsen-lámpát előzetesen úgy szabályozzuk be, hogy a 300 cm³-es Erlenmeyer-lombikban levő 50 cm³-nyi elegyet pontosan 3 perc alatt melegítse a forrás hőmérsékletéig. Ennek elérése után a lámpát ugyancsak előre szabályozott olyan kisebb lángú égővel cseréljük fel, mely az elegy enyhe forrásbantartásához épen szükséges. A forrás időtartama pontosan két perc. A felmelegítés és forrás időtartamának mérésére célszerűnek bizonyult egy háromperces és egy ötperces homokóra, melyek közös foglalatba szerelve, egyszerre hozhatók működésbe.



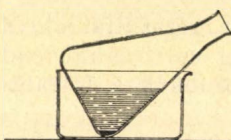
1. ábra.

* A kir. m. Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

** Zeitschr. f. angew. Chemie **12**, 633 (1899); Zeitschr. f. anal. Chemie **56**, 191 (1917).



2. ábra.



3. ábra.

A pontosan 3 + 2 percet igénybevevő felmelegítés, illetőleg forralás után a lombikot célszerűen egy kb. 1,8 cm széles és 0,5 mm vastag sárgarézelemezről készült fogó segítségével a mintegy 16 cm átmérőjű hűtőtölcsérbe helyezzük és a vízesap vizével 1—2 perc alatt lehűtjük. A tölsér szárába 2 mm széles gumigyűrű segítségével, hajlított és a tölsér oldala mellett 9—10 cm magasságig emelkedő üvegcső van illesztve abból a célból, hogy a hűtőfolyadék felszínét állandó magasságban, éspedig kb. 1 cm-rel magasabban tartsa, mint a tölsérben ferde helyzetben helyet foglaló lombik elegytartalmának felszíne (2. ábra).

Lehűtés után a lombikot 20—30 cm³-nyi desztillált vízzel körülöblítjük, az elegytartalom összerázása céljából néhányszor körkörös irányban mozgatjuk, majd ferde állásban egy 10 cm átmérőjű kristályosító csészébe helyezzük (3. ábra).

Mintegy ¼ órai állás után — sorozatos mérések esetében célszerűen 1—2 órai állás után — a lombikot helyzetének megtartása mellett felemeljük és a leülepedett csapadékról a folyadékot ugyancsak 300 cm³-es Erlenmeyer-lombikba öntjük át lassan, az utolsó cm³-eket cseppenként. Az átöntést helyesen végezve, könnyen elérhető, hogy a csapadéknak csak gyakorlatilag elhanyagolható mennyisége jut át a folyadékhoz, illetőleg a csapadék mellett csak kis mennyiségű folyadék marad. Miután a csapadékot és a fölötte levő folyadékot egymástól egyszerű módon: leöntéssel elválasztottuk, az előbbi réztartalmából közvetlenül, az utóbbiból pedig közvetve juthatunk a cukor keresett mennyiségéhez.

Az utóbbi módszert követve, a folyadéknak a csapadéktól való leöntése 1—2 percnyi állás után is történhet, sőt el is hagyható, mert a lehűtött elegy kétértékű réztartalmának meghatározása azonnal is keresztülvihető.

2. A réztartalom meghatározása.

A réz meghatározására a kupri- és tiosulfátionok között lezajló reakción alapuló módszert alkalmaztam, melyet rövid idővel ezelőtt ismertettem.*

Szükséges anyagok: 1/5 n., vagy 1/10 n. nátriumtiosulfátoldat, 1/10 n. jóddolat, szilárd káliumjodid, 10%-os ecetsav-, 10%-os káliumrodanid- és keményítőoldat.

a) *Közvetlen úton*, vagyis a cukor által kiválasztott kuprooxid meghatározásán keresztül a következő módon juthatunk el a szükséges adatig: a redukált rézzel egyenértékű 1/10 n. oldat cm³-einek számaig. A kuprooxidot tartalmazó lombikba 5—10 cm³-nyi deszt vízzel való körülöblítés után mintegy 20 cm³ 10%-os salétromsavat

* Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 102. S. 35.

öntünk. A kuprooxid, illetőleg a márványdarabkák feloldódásának meggyorsítása céljából a lombikot — szájára kis üvegtölcsért helyezve — enyhén melegítjük. A feloldás megtörténte után késhegynyi (0.1—0.2 g) nátriumnitritet, majd 1—2 percnyi forralás után 1—2 g karbamidot adunk az elegyhez és lehűtjük. A lehűtött oldathoz most addig csepegtetünk nátronlúgot, míg a keletkező csapadék összerázás után már nem tűnik el. Az elegyhez most 10 cm³-nyi 10% os ecetsavat, 30 cm³ 1/10 n. (vagy 15 cm³ 1/5 n.) nátriumtioszulfátoldatot, 3 g szilárd káliumjodidot, majd a lombiknak két-háromszori körkörös

| 0.1 n. o l d a t b ó l f o g y o t t | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| egész | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | | t i z e d | | | | | | | | | |
| k ö b c e n t i m é t e r | | | | | | | | | | | |
| g r a m m s z ő l ő c u k o r | | | | | | | | | | | |
| 1 | 0.00 | 32 | 35 | 38 | 41 | 44 | 48 | 51 | 54 | 57 | 60 |
| 2 | 0.00 | 63 | 66 | 69 | 72 | 75 | 79 | 82 | 85* | 88 | 91 |
| 3 | 0.00 | 94 | 97 | 00* | 04* | 07* | 10* | 13* | 16* | 20* | 23* |
| 4 | 0.01 | 26 | 29 | 33 | 36 | 39 | 43 | 46 | 49 | 52 | 56 |
| 5 | 0.01 | 59 | 62 | 66 | 69 | 72 | 76 | 79 | 82 | 85 | 89 |
| 6 | 0.01 | 92 | 95 | 98 | 02* | 05* | 08* | 11* | 14* | 18* | 21* |
| 7 | 0.02 | 24 | 27 | 30 | 34 | 37 | 40 | 43 | 46 | 50 | 53 |
| 8 | 0.02 | 56 | 59 | 63 | 66 | 69 | 73 | 76 | 79 | 82 | 86 |
| 9 | 0.02 | 89 | 92 | 96 | 99 | 03* | 06* | 09* | 13* | 16* | 20* |
| 10 | 0.03 | 23 | 26 | 30 | 33 | 37 | 40 | 43 | 47 | 50 | 54 |
| 11 | 0.03 | 57 | 60 | 64 | 67 | 70 | 74 | 77 | 80 | 83 | 87 |
| 12 | 0.03 | 90 | 93 | 97 | 00* | 04* | 07* | 10* | 14* | 17* | 21* |
| 13 | 0.04 | 24 | 27 | 31 | 34 | 38 | 41 | 44 | 48 | 51 | 55 |
| 14 | 0.04 | 58 | 62 | 65 | 69 | 72 | 76 | 79 | 83 | 86 | 90 |
| 15 | 0.04 | 93 | 97 | 00* | 04 | 07 | 11 | 14 | 18 | 21 | 25 |
| 16 | 0.05 | 28 | 32 | 35 | 39 | 42 | 46 | 49 | 53 | 56 | 60 |
| 17 | 0.05 | 63 | 67 | 70 | 74 | 77 | 81 | 84 | 88 | 91 | 95 |
| 18 | 0.05 | 98 | 02* | 05* | 09* | 12* | 16* | 19* | 23* | 26* | 30* |
| 19 | 0.06 | 33 | 37 | 40 | 44 | 47 | 51 | 55 | 58 | 62 | 65 |
| 20 | 0.06 | 69 | 73 | 77 | 80 | 84 | 88 | 92 | 96 | 99 | 03* |
| 21 | 0.07 | 07 | 11 | 15 | 18 | 22 | 26 | 30 | 34 | 37 | 41 |
| 22 | 0.07 | 45 | 49 | 53 | 57 | 61 | 65 | 69 | 73 | 77 | 81 |
| 23 | 0.07 | 85 | 89 | 93 | 97 | 01* | 06* | 10* | 14* | 18* | 22* |
| 24 | 0.08 | 26 | 30 | 34 | 38 | 42 | 46 | 50 | 54 | 58 | 62 |
| 25 | 0.08 | 66 | | | | | | | | | |

E. táblázat az élelmiszerkémikusok által gyakran használt táblázatok mintájára készült.

mozgatása után 10 cm^3 -nyi $10^0/0$ -os káliumrodanid- és $4\text{--}5\text{ cm}^3$ -nyi keményítőoldatot adunk és a tioszulfátfelesleget $1/10$ jóoldattal visszamérjük. A nátriumtioszulfát $1/10$ n. oldatban kifejezett elfogyott mennyiségéből a rézoxid, illetőleg a réztartalom kiszámítása nélkül a Schoorl-féle táblázat megfelelő adatainak leolvasásával, illetőleg interpolálással nyerjük a cukor keresett mennyiségét. Amennyiben a mérések gyakorisága ezt indokolja, célszerűnek látszik a Schoorl-féle táblázat adatai alapján az alábbi módon összeállított táblázat használata. E logaritmustáblázathoz hasonló táblázat szerint a szőlőcukornak grammokban kifejezett és négy számjegyű tizedestörtből álló számértékét két részből képezzük. Az első két tizedesjegyet az egész cm^3 -eknek megfelelő és az ezek melletti függélyes oszlopban látható nagyobb, vastagabb nyomású két számjegyből, a második két tizedesjegyet pedig a tized cm^3 -eknek megfelelő két kisebb számjegyből képezzük. Ha ez utóbbi csillaggal van jelölve, úgy az első két tizedesjegynek az egy sorral lejjebb eső értéket választjuk.

A módszer jóságának ellenőrzésére szolgáljanak a következő mérési eredmények, melyek a szőlőcukor meghatározására vonatkoznak és egyúttal a szűrés feleslegessé válását is igazolják. A meghatározás céljából a vákuumban foszforpentoxid fölött szárított anyagból készült $0.5^0/0$ -os oldat 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 és 16 cm^3 -ét mértem le és ez oldatok cukortartalmát meghatároztam, illetőleg ugyanabból az anyagból készített $5^0/0$ -os oldat forgatásának (a), az ebből számított és 100 cm^3 -re vonatkozó koncentrációnak (c) figyelembevételével és ez adat alapján a szárított készítmény $^0/0$ -ban kifejezett cukortartalmából (P) kiszámítottam.

A szőlőcukor meghatározása közvetlen úton.

$$(a)_D = :52.5^0; a = 2.60^0; c = 4.95; P = 99^0/0.$$

| Oxidimetriásan Bertrand szerint talált cukor | Jodometriásan szűréssel leöntéssel talált cukor | | A forgatóképesség alapján számított cukor |
|--|---|------|---|
| mg | mg | mg | mg |
| 9.0 | 9.9 | 8.7 | 9.9 |
| 18.8 | 19.0 | 19.3 | 19.8 |
| 28.2 | 28.2 | 28.8 | 29.7 |
| 39.0 | 38.6 | 39.0 | 39.6 |
| 49.1 | 48.0 | 47.6 | 49.5 |
| 60.5 | 57.5 | 57.1 | 59.4 |
| 68.6 | 69.7 | 66.3 | 69.3 |
| 78.3 | 76.9 | 77.5 | 79.2 |

b) *A közvetett úton történő meghatározásnál első teendők az*
 A) oldat 10 cm^3 -ével egyenértékű tioszulfátoldat mennyiségének megállapítása. Ezért 300 cm^3 -es Erlemeyer-lombikba bürettából 10 cm^3
 A) oldatot mérünk és 30 cm^3 deszt. vizet, $5\text{--}10$ márványdarabkát, meg 10 cm^3 -nyi B) oldatot adva hozzá, három percig forrásig melegítjük és ezután két percig forraljuk ugyanolyan módon, amint ezt a cukormeghatározásnál tenni szoktuk (vakpróba). A lehűtött oldathoz most 20 cm^3 $1/5$ n. (esetleg 40 cm^3 $1/10$ n.) nátriumtioszulfátoldatot

csurgatunk bürettából, majd adagolóból vagy mérőhengerből 20 cm³ 10%-os ecetsavat, 3 g szilárd káliumjodidot, a lombik két-háromszori körkörös mozgatása után 10 cm³ 10%-os káliumrodanidoldatot adunk.

Legalább két pernyi állás után 4–5 cm³-nyi keményítőoldattal látjuk el az elegyet és a tioszulfátfelesleget $\frac{1}{10}$ n. jóddalattal visszamérjük. Ha a fogyott cm³-ek számának felét (illetőleg a fogyott cm³-ek számát) kivonjuk az alkalmazott $\frac{1}{10}$ n. (illetőleg $\frac{1}{10}$ n) tioszulfátoldat cm³-einek számából, egyszersmindenkorra megkapjuk az A) oldat 10 cm³-ével „egyenértékű tioszulfátoldat” mennyiségét.

A meghatározást ugyanúgy végezzük, mint a fenti „vakpróbát”, azzal a különbséggel, hogy a tioszulfátoldatból az előzőleg meghatározott „egyenértékű” mennyiséget mérjük bürettából az oldathoz és így a visszamérésre fogyott $\frac{1}{10}$ n. jóddalattal cm³-einek száma — mely a cukor által kiválasztott kuprooxiddal egyenértékű — a Schoorl-féle táblázat adatainak figyelembevételével egyenest a keresett cukortartalomhoz vezet.

Hogy a szűrés ez esetben is felesleges, azt a következő mérési adatok igazolják:

A szőlőcukor meghatározása közvetett úton.

Kísérletek szűréssel:

| Fogyott $\frac{1}{10}$ n. jóddalatt cm ³ | Talált cukor mg | Eltérés mg | A forgató- képesség alap- ján számított cukor mg |
|--|-----------------------|---------------|---|
| 2·93 | 9·2 | −0·7 | 9·9 |
| 6·54 | 20·9 | +1·1 | 19·8 |
| 9·01 | 28·9 | −0·8 | 29·7 |
| 12·63 | 41·1 | +1·5 | 39·6 |
| 15·35 | 50·5 | +1·0 | 49·5 |
| 18·42 | 61·3 | +1·9 | 59·4 |
| 20·58 | 69·1 | −0·2 | 69·3 |
| 23·44 | 80·3 | +1·1 | 79·2 |

Kísérletek leöntéssel:

| Fogyott $\frac{1}{10}$ n. jóddalatt cm ³ | Talált cukor mg | Eltérés mg |
|--|-----------------------|---------------|
| 3·02 | 9·4 | −0·5 |
| 6·74 | 21·5 | +1·7 |
| 9·36 | 30·1 | +0·4 |
| 12·03 | 39·1 | −0·5 |
| 14·87 | 48·8 | −0·7 |
| 17·81 | 59·1 | −0·3 |
| 19·97 | 66·8 | −2·5 |
| 23·05 | 78·7 | −0·5 |

Ennek a közvetett meghatározásnak a közvetlennel szemben mutatkozó kétségtelenül nagy előnye az, hogy a kuprooxid feloldásával járó manipulációk elmaradnak és így az út — bár közvetett — mégis rövidebb. Egyszerű és gyakorlatilag hasznos volta azonban abban nyilvánul meg legjobban, hogy — a Schoorl- és Bruhns-féle módszerhez hasonlóan — még az oldatnak a csapadéktól való elválasztását is feleslegessé teszi. Ebben az esetben a lehűtött elegyhez azonnal hozzáadjuk az egyenértékű tioszulfátoldatot, a 20 cm³-nyi 10%-os ecetsavat, 3 g szilárd káliumjodidot, majd a lombiknak 10–20 másodpercig tartó körkörös mozgatása után — miután a kuprooxid szemmel láthatólag feloldódott — 10 cm³-nyi 10%-os káliumrodanidoldatot. Legalább két pernyi állás után a tioszulfátfelesleget keményítő jelzése mellett $\frac{1}{10}$ n. jóddalattal mérjük vissza. Az útnak ilyen módon való megrövidítésének azonban ára is van: 1. az átmenet veszít élességéből és 2. a jelenlevő kuprooxid előre várható oxidációja hibaforrásként jelentkezik. Hogy ez utóbbi a különböző cukroknál az

eredményekre milyen mérvű torzító hatással van, arról az alábbi adatok nyújtanak tájékoztatást:

Kísérletek leöntéssel:

Kísérletek leöntés nélkül:

d-glükóz: $(\alpha)_D = +52.5^0$; $\alpha = 2.60^0$; $c = 4.95$; $P = 99^0\%$.

| Fogyott $\frac{1}{10}$ n. jódoldat cm ³ | Talált cukor mg | Eltérés mg | A forgató- képesség alap- ján számított cukor mg | Fogyott $\frac{1}{10}$ n. jódoldat cm ³ | Talált cukor mg | Eltérés mg |
|---|-----------------------|---------------|---|---|-----------------------|---------------|
| 3.00 | 9.4 | -0.5 | 9.9 | 3.00 | 9.4 | -0.5 |
| 5.95 | 19.1 | -0.7 | 19.8 | 5.90 | 18.9 | -0.9 |
| 8.95 | 28.8 | -0.9 | 29.7 | 8.65 | 27.8 | -1.9 |
| 12.05 | 39.2 | -0.4 | 39.6 | 11.55 | 37.6 | -2.0 |
| 14.95 | 49.2 | -0.3 | 49.5 | 14.35 | 47.1 | -2.4 |
| 17.70 | 58.8 | -0.6 | 59.4 | 17.05 | 56.5 | -2.9 |
| 20.15 | 67.5 | -1.8 | 69.3 | 19.70 | 65.8 | -3.5 |
| 22.70 | 77.3 | -1.9 | 79.2 | 22.10 | 74.9 | -4.3 |

nádcukor $(\alpha)_D^{20} = +66.62^0$; $\alpha = 3.30^0$; $c = 4.95$; $P = 99^0\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 2.95 | 9.2 | -0.7 | 9.9 | 3.40 | 10.5 | +0.6 |
| 6.60 | 20.7 | +0.9 | 19.8 | 6.35 | 19.9 | +0.1 |
| 9.35 | 29.6 | -0.1 | 29.7 | 9.40 | 29.7 | +0.0 |
| 12.65 | 40.7 | +1.1 | 39.6 | 11.95 | 38.1 | -1.5 |
| 15.50 | 49.9 | +0.4 | 49.5 | 14.95 | 48.0 | -1.5 |
| 18.35 | 60.0 | +0.6 | 59.4 | 17.90 | 58.3 | -1.1 |
| 20.65 | 68.3 | -1.0 | 69.3 | 20.45 | 67.6 | -1.7 |
| 23.50 | 78.7 | -0.5 | 79.2 | 22.95 | 76.9 | -2.3 |

d-fruktóz: $(\alpha)_D^{20} = -93.0^0$; $\alpha = 4.65^0$; $c = 5$; $P = 100^0\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 3.00 | 9.7 | -0.3 | 10.0 | 2.80 | 9.0 | -1.0 |
| 5.92 | 19.7 | -0.3 | 20.0 | 5.60 | 18.2 | -1.8 |
| 8.60 | 29.6 | -0.4 | 30.0 | 8.35 | 28.7 | -1.3 |
| 10.95 | 38.5 | -1.5 | 40.0 | 11.05 | 38.9 | -1.1 |
| 14.05 | 50.2 | +0.2 | 50.0 | 13.85 | 49.4 | -0.6 |
| 16.75 | 60.3 | +0.3 | 60.0 | 16.30 | 58.6 | -1.4 |
| 19.35 | 70.0 | +0.0 | 70.0 | 19.20 | 69.4 | -0.6 |
| 21.90 | 79.7 | -0.3 | 80.0 | 21.85 | 79.5 | -0.5 |

d-galaktóz: $(\alpha)_D^{20} = +81.0^0$; $\alpha = 3.95^0$; $c = 4.88$; $P = 97.6^0\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 2.90 | 10.1 | +0.3 | 9.8 | 2.86 | 9.9 | +0.1 |
| 5.85 | 20.6 | +1.1 | 19.5 | 5.61 | 19.7 | +0.2 |
| 8.55 | 30.3 | +1.0 | 29.3 | 8.30 | 29.4 | +0.1 |
| 11.15 | 40.0 | +1.0 | 39.0 | 11.00 | 39.4 | +0.4 |
| 14.10 | 50.9 | +2.1 | 48.8 | 13.90 | 50.1 | +1.3 |
| 16.90 | 61.1 | +2.5 | 58.6 | 16.55 | 60.2 | +1.6 |
| 19.10 | 70.0 | +1.7 | 68.3 | 19.10 | 70.0 | +1.7 |
| 21.75 | 80.2 | +2.1 | 78.1 | 21.40 | 78.8 | +0.7 |

tejcukor: $(\alpha)_D^{20} = +52.53^0$; $\alpha = 2.59^0$; $c = 4.93$; $P = 98.6\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 2.10 | 9.7 | -0.2 | 9.9 | 2.20 | 10.1 | +0.2 |
| 4.15 | 19.3 | -0.4 | 19.7 | 4.20 | 19.5 | -0.2 |
| 6.20 | 29.1 | -0.5 | 29.6 | 6.15 | 28.8 | -0.8 |
| 8.15 | 38.8 | -0.6 | 39.4 | 8.10 | 38.5 | -0.9 |
| 10.30 | 49.5 | +0.2 | 49.3 | 10.20 | 49.0 | -0.3 |
| 12.15 | 58.8 | -0.4 | 59.2 | 12.15 | 58.8 | -0.4 |
| 14.40 | 70.0 | +1.0 | 69.0 | 14.30 | 69.5 | +0.5 |
| 16.50 | 80.5 | +1.6 | 78.9 | 16.30 | 79.5 | +0.6 |

maltóz: $(\alpha)_D^{20} = +137.5^0$; $\alpha = 6.26^0$; $c = 4.55$; $P = 91.0\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 1.60 | 8.3 | -0.8 | 9.1 | 1.65 | 8.6 | -0.5 |
| 3.30 | 17.7 | -0.5 | 18.2 | 3.30 | 17.7 | -0.5 |
| 5.00 | 27.0 | -0.3 | 27.3 | 4.90 | 26.4 | -0.9 |
| 6.55 | 35.5 | -0.9 | 36.4 | 6.50 | 35.3 | -1.1 |
| 8.25 | 44.9 | -0.6 | 45.5 | 8.05 | 43.8 | -1.7 |
| 9.70 | 53.2 | -1.4 | 54.6 | 9.65 | 52.9 | -1.7 |
| 11.40 | 62.7 | -1.0 | 63.7 | 11.20 | 61.6 | -2.1 |
| 12.90 | 71.4 | -1.4 | 72.8 | 12.90 | 71.4 | -1.4 |

mannóz: $(\alpha)_D = +14.25^0$; $\alpha = 0.73^0$; $c = 5$; $P = 100\%$.

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 3.10 | 9.8 | -0.2 | 10.0 | 3.10 | 9.8 | -0.2 |
| 5.98 | 19.3 | -0.7 | 20.0 | 6.11 | 19.8 | -0.2 |
| 8.90 | 29.3 | -0.7 | 30.0 | 8.85 | 29.1 | -0.9 |
| 11.70 | 39.0 | -1.0 | 40.0 | 11.70 | 39.0 | -1.0 |
| 14.80 | 49.9 | -0.1 | 50.0 | 14.50 | 48.8 | -1.2 |
| 17.60 | 60.1 | +0.1 | 60.0 | 17.25 | 58.8 | -1.2 |
| 20.25 | 70.2 | +0.2 | 70.0 | 19.90 | 68.8 | -1.2 |
| 22.82 | 80.3 | +0.3 | 80.0 | 22.65 | 79.6 | -0.4 |

Az előző adatokból látható, hogy a kuprooxid oxidációja okozta hiba általában nem nagy és gyakorlatilag elhanyagolható. Még a legnagyobb eltérés a d-glükóznál* tapasztalható, ezután a d-glükózt tartalmazó összetett cukrok, majd az egyéb cukrok következnek, mintha a kuprooxid oxidációjáért nem is a levegő oxigénje, hanem inkább az egyes cukrok talán egymástól eltérő oxidációs termékei — melyek a közeg savanyúvá válása alkalmával a kuprooxidra oxidáló hatást gyakorolnak — lennének felelősek.

Összefoglalás.

A cukornak az alkalikus rézsóoldatra gyakorolt redukáló hatásán alapuló meghatározási módszert dolgoztam ki, melyet a fentiekben ismertettem.

* Ez esetben célszerűnek látszik az „eltérés“ rovatban szereplő számokat ellenkező előjellel a talált cukormennyiségeknek megfelelően mint „javító számokat“ alkalmazni.

Über die jodometrische Bestimmung des Zuckers.

Es wurde eine Bestimmungsmethode auf Grund der Reduktion der alkalischen Kupfersalzlösung ausgearbeitet.

Zur Reduktion wird die Schoorl'sche Arbeitsweise in wenig abgeänderter Form verwendet, indem man — zwecks Erreichung eines gleichmässigen Siedens — der Mischung einige Marmorstückchen zugibt und den Erlenmeyer-Kolben — zwecks Anwärmens — auf ein Eisenblech von gegebener Form und Grösse stellt.

Das abgeschiedene und von der Flüssigkeit durch Abgiessen getrennte Kuprooxyd und die Marmorstückchen werden in etwa 20 cm³ 10%-iger Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von wenig (0.1—0.2 g) Natriumnitrit wird die Lösung 1—2 Min lang gekocht, dann mit 1—2 g Karbamid versehen und abgekühlt.

Der abgekühlten Lösung* wird jetzt tropfenweise verdünnte Natronlauge bis zur beginnenden Fällung zugegeben. Dann gibt man der Mischung 10 cm³ 10%-ige Eissigsäure, 30 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Natriumthiosulfatlösung, 3 g festes Kaliumjodid und nach 3—4 maligen Umschütteln 10 cm³ Kaliumrhodanid- und 4—5 cm³ Stärkelösung zu und misst endlich den Überschuss an Thiosulfatlösung mit $\frac{1}{10}$ n. Jodlösung zurück. Die verbrauchten Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ n. Thiosulfatlösung führt über die Schoorl'sche Tabelle zur gesuchten Zuckermenge.

Durch die indirekte Bestimmung des reduzierten Kupfers wurde die Methode erheblich verkürzt. Diese verkürzte Methode wurde bereits in der „Zeitschrift für angew. Chemie“ (1936) näher beschrieben.

J. Bitskei.

* Siehe: J. Bitskei: Über die jodometrische Best. des Kupfers (Zeitschr. f. anal. Chemie, Bd. 102, H. 1—2.).

A szaccharóz kristálytani vizsgálata V.

Kristályok különböző tisztaságú oldatokból; ikertípusok.

Vavrinecz Gábor-tól.

Erk. 1936. VI. 4.

1. Alacsonyabb tisztaságú levekből származó kristályok.

Fennőtt kristályok cukorgyári zöldszőrp-vezetékéből. A tavaszi hónapokban tisztítás végett leszedett zöldszőrp-vezeték egy részéből 1—3 cm vastag kristályréteg került elő, amely részben már az őszi üzem alatt keletkezett (a vízszintes csővezeték alján talált aprókristályos üledék), részben pedig az üzem után bennmaradt szörpből lehülés közben kristályosodott ki (a csőfalon köröskörül fennőtt nagykristályú réteg). A legmagasabban levő kristályok a tavaszi idő beálltával újra oldódni kezdtek és legömbölyödtek, de a csőfal oldalát és alját borító kristályok szabadon kifejlődött részei épen kerültek napfényre. A kristályok általában világosbarna színűek, de helyenként, különösen az üledéktartalmú alsó szintben, ultramarin, vasoxyd stb. hatására zöldes, kékes, szürkés, sőt feketés foltokkal tarkáztak. Lapjaik és éleik elég jók, de a rájuk száradt szörpréteg miatt kissé görbültek s ezért ingadozó lapszögeket mutatnak. A kristályokon a következő egyszerű alakok lépnek fel:

| Jel | a | c | p | p' | d | i* | r | q | o | ω |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Index | (100) | (001) | (110) | (110) | (101) | (503) | (101) | (011) | (111) | (111) |
| Helyi gyakoriság H | 100 | 80.5 | 100 | 100 | 98.1 | 9.3 | 94.4 | 73.1 | 97.2 | 1.0 |
| Kombinációs perszisztencia P | 100 | 70 | 100 | 100 | 90 | 20 | 90 | 80 | 90 | 10 |

Az *i* forma új, amelyet öt egyszerű és öt ikerkristályon észleltem; a már említett okokból egymástól annyira eltérő szögeket találtam, hogy a lap indexének meghatározása csak az összes előfordulások megmérése s a talált értékeknek a többi lapnál észlelt eltérések szerinti helyesbítése után képezett középértékek segítségével lehetséges; a legegyszerűbb index (201) volna, minthogy azonban az egyes értékek többsége, továbbá valamennyi középérték (503) körül mozgó eredményekhez vezet, egyelőre ezt a kétségtelenül kevésbé valószínű indexet kell elfogadnunk:

| lapok | mérés | sz á m í t á s | |
|-------|---------|----------------|----------|
| | | (503)-ra | (201)-re |
| i : a | 34° 12' | 34° 34' | 30° 32' |
| i : d | 12 13 | 11 32 | 15 34 |
| i : c | 42 31 | 42 31 | 46 33 |
| i : p | 57 37 | 58 32 | 56 54 |
| i : o | 33 32 | 34 33 | 35 56 |
| i : q | 56 41 | 56 15 | 58 47 |

Minthogy az *i* forma tíz különböző kristályon szabadszemmel is jól észrevehetően lép fel, biztosan meghatározottnak tekinthetjük; legfeljebb pozíciója (indexe) szenvedhet a jövőben némi módosítást, ha jobban mérhető kristályokon fog mutatkozni. Egy kristályt, amelyen ez az alak két lappal is fellép, az 1. ábra mutat be; ez egy II. típusú iker, melynek mindkét egyénén jól látható az *i* lap, sőt az egyik egyénén kettőzötten.

A leírt kristályok részint melegben, részint hidegben fejlődtek, azért többféle viselet és kiképződés található rajtuk, mint más kristályleleteken. Az egyszerű kristályokon többnyire *r* uralkodik *c*-vel szemben, ami az alacsony tisztaság (77—80%) és magasabb hőmérséklet következménye, de számos egyénél ez a két alak egymással egyensúlyban van, ezek már alacsonyabb hőmérséklet mellett fejlődtek ki. Mindamellett a *d* és *r* ferde véglapok az egyszerű kristályokon is igen erősen kifejlődtek, ami a nemcukoranyagok erős hatására mutat még alacsony (−10° és +20° közötti) hőmérsékleten is. Ikreknél mind a három típus, amelyet régebbi vizsgálataim¹ II. részében (147. és köv. old.) megkülönböztettem, képviselve van, de megtalálható ezen típusoknak számos átmeneti alakja is, amelyeknek rendszerbe foglalását alább kísérlém meg. Az összes megvizsgált kristályok száma 108, ezek közül 16 darab egyszerű, a többi mind iker, mégpedig túlnyomórésztben a II. (átmeneti) típushoz tartozó iker, annak jeléül, hogy a meleg szirupban képződött ikrek fejlődése lehűlés folyamán a másik szélső típus felé hajlott s azt részben el is érte. Az ikreknek jelentékeny része (34 darab) első pillantásra hosszúra nyúlt egyszerű kristálynak látszik, csupán tüzetesebb vizsgálatnál tűnik ki, hogy ezek rejtett ikrek, amelyeknek másik egyéne erősen visszamaradt a fejlődésben (erre alább még visszatérünk). A fellépő kristályképződési típusok számarányát egyrészt, a fellépő kombinációkat s helyi gya-

¹ I. közlemény a Magy. Chem. Folyóirat **31** (1925) 29—37 és 96; II. közl. ugyanott **37** (1931) 145—157; III. közl. ugyanott **37** (1931) 203—212; IV. közl. ugyanott **39** (1933) 40—49.

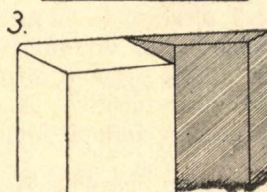
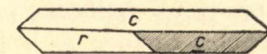
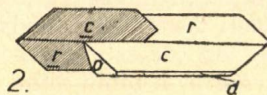
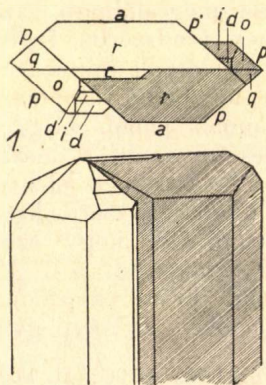
koriságukat másrészt az I. táblázat mutatja be. Amint látható, a fel-lépő tíz kombináció közül egyszerű kristályokon 4, I. típusú ikre-ken 4, II. típusúakon egyenlő egyénekkel (α) 1, különböző nagyságú egyénekkel (β) 3, rejtett ikreken (κ) 4, III. típusú ikreken 6 össz-alakzat fordul elő; összesen tehát 22 féle megjelenési alak (viselet) észlelhető. Ekkora változatosság egy lelőhelyről származó kristály-anyagon belül ritkán mutatkozik.

I. táblázat.

Zöldszipurpvezetékben képződött cukorkristályok megjelenési típusai és a rajtuk észlelt összalakzatoknak helyi gyakorisága.

| Összalakzatok | K i k é p z ő d é s | | | | | | |
|---------------|---------------------|-------------|-----------|----------|----------|---------------|---------------|
| | Egy- szerű | I k e r | | | | | Ösz- zesen |
| | | I. típus | II. típus | | | III. típus | |
| | | | <i>a</i> | <i>β</i> | <i>κ</i> | | |
| 6 app'dro | — | 0·93 | — | — | — | — | 0·93 |
| 7 acpp'drq | 0·93 | 0·93 | — | — | — | 0·93 | 2·79 |
| 7 acpp'dro | 0·93 | 15·73 | — | 8·33 | — | 0·93 | 25·92 |
| 7 acpp'dqo | — | — | 5·55 | — | — | — | 5·55 |
| 7 acpp'rqo | 0·93 | — | — | 0·93 | — | — | 1·86 |
| 7 app'drqo | — | — | — | — | 9·26 | 1·85 | 11·11 |
| 8 acpp'drqo | 12·04 | 0·93 | — | 4·63 | 16·65 | 7·40 | 41·65 |
| 8 app'dirqo | — | — | — | — | 4·63 | 2·78 | 7·41 |
| 9 acpp'dirqo | — | — | — | — | — | 1·85 | 1·85 |
| 9 acpp'drqoω | — | — | — | — | 0·93 | — | 0·93 |
| Együtt | 14·83 | 18·52 | 5·55 | 13·89 | 31·47 | 15·74 | 100·00 |

Kristályok túlhevített finomítói szörpéből. Finomított kristály-ról lefolyó szörpöt („B-kristályszirup”; tisztasági hányadosa = 94·9, hamu = 1·20%, CaO = 0·33%) nyílt edényben keverés közben forral-



1—3. ábra.

tam, míg a forrpont 110°-ra emelkedett, azután 65°-os meleg-ben másfél napon át nyugodtan állni hagy-tam. Itt tehát egy meglehetősen tisztaság-gal bíró, de karamel-anyagokat is tartal-mazó lé kristályoso-dott. A nyert kristá-lyok mézsárga színűek és 4—10 mm nagy-ságúak. Fellepő egy-szerű alakok:

| Lap | a | c | p | p' | d | r | q | o |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Index | (100) | (001) | (110) | (110) | (101) | (101) | (011) | (111) |
| Helyi gyakoriság H | 100 | 100 | 100 | 100 | 3·1 | 12·5 | 3·1 | 6·2 |
| Kombinációs perszisztencia P | 100 | 100 | 100 | 100 | 16·7 | 66·7 | 16·7 | 33·3 |

Észlelt kombinációk és helyi gyakoriságuk:

| kombináció | egyszerű kristályok | II. β típusú ikrek | összesen |
|------------|---------------------|--------------------------|----------|
| 4 acpp' | — | 3·1 | 3·1 |
| 5 acpp'r | 9·4 | 31·3 | 40·7 |
| 5 acpp'o | — | 3·1 | 3·1 |
| 6 acpp'dr | 3·1 | — | 3·1 |
| 6 acpp'rq | 25·0 | 15·6 | 40·6 |
| 6 acpp'ro | — | 9·4 | 9·4 |
| együtt | 37·5 | 62·5 | 100·0 |

A magas hőmérséklet folytán a jelenlevő kevés nemicukoranyagoknak is erős hatásuk van a c nagyobb kifejlődésének megakadályozására, úgyhogy a nyílt prizmazónát lezáró lapok között r , amikor jelen van, többnyire dominál. Ikreknel ezenkívül ez a lap a jobb pólus felé kiszélesedik, amint a 2. és 3. ábra mutatja. A 2. ábrán egy lapdúsabb kristály felülnézete látható, a 3. ábra a leggyakrabban előforduló ikerösszalakzatot mutatja be felülről és hátulról. A hátsó ferde véglap (r) kiszélesedése a lap hajlott helyzetének következménye; hogy ez nem új alak (egy lapos IV. rendű szfenoid), hanem csupán zavart kifejlődésű ferde véglap, azt a szögmérés adatai bizonyítják. Míg a rendes kifejlődésű r lap reflexe az ac tengelysíkba esik (illetve ezzel párhuzamos), addig a szfenoidlapoké e síkkal bizonyos szöveget zár be. Ezeknél a kristályoknál sem esnek ugyan rendszerint a reflexek az ac síkba, eltérésük azonban igen ingadozó és előjelben is változó: négy esetben a jobb pólus felé, egy esetben a bal pólus felé hajolva, 1° -tól 19° -ig terjedő értékeket vesz fel. Több kristálynál az r lap kifejlődésében fellépő zavaró hatásokat a lap elhajoltságán kívül annak erősen görbült volta is elárulja. Némely esetben pedig ez a befolyás a bázislap (c) helyzetére és sík voltára is kiterjed. Ezek a hajlott lapok már azért sem lehetnek IV. rendű szfenoidok, mert a ferde véglapok zónájában (010) mért pozíciójuk a c és r lapokra számított pozíciókkal megegyezik. A pozíciómérésnek és számításnak kiindulópontjául szolgáló I. véglapot (a) viszont igazolja a prizmazónában elfoglalt helyzete, vagyis a jobb és bal félprizma p és p' lapjainak a számítással jól egyező pozíciószögei. A mért és számított szögadatok, kétkörös goniométerrel megállapítva, a II. táblázatban vannak feltüntetve. E táblázatból az tűnik ki, hogy míg a rendes kifejlődésű a , p , p' , a , p és p' formák lapjainál aránylag csekély eltérések mutatkoznak, addig a c , r , c és r alakok lapjai a zónából erősen kihajolnak s elhajlásuk iránya is ingadozó, sőt sokszor nagyobb az ingadozások középértéke, mint amekkora a közepes eltérés a zónasíktól.

II. táblázat.

B-kristálysörpből levált ikerkristályok lapjainak pozíciószögei.

| Lap | Számítás | | Mérés | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|
| | φ | ϱ | φ | | ϱ | |
| a 100 | 0° 0' | 0° 0' | 0° 0' | +0° 42' | 0° 0' | +0° 30' |
| p' 110 | 50 40 | 0 0 | 50 20 | +0 31 | 359 40 | +0 57 |
| p' $\bar{1}10$ | 129 20 | 0 0 | 129 20 | +0 39 | 0 1 | +1 15 |
| a $\bar{1}00$ } | 180 0 | 0 0 | 180 1 | +0 31 | 0 2 | +0 33 |
| a 100 } | | | | | | |
| p $\bar{1}10$ } | 230 40 | 0 0 | 230 21 | +0 19 | 359 50 | +0 31 |
| p' $\bar{1}10$ } | | | | | | |
| p $\bar{1}\bar{1}0$ } | 309 20 | 0 0 | 309 8 | +0 20 | 359 27 | +0 51 |
| p' $\bar{1}\bar{1}0$ } | | | | | | |
| d 101 | 0 0 | 46 6 | 0 5 | +0 6 | 47 2 | +2 7 |
| c 001 | 0 0 | 77 5 | 3 55 | +4 49 | 76 32 | +0 41 |
| r $\bar{1}01$ | 180 0 | 63 14 | 177 21 | +7 1 | 62 32 | +1 19 |
| c $\bar{0}01$ | 180 0 | 77 5 | 182 34 | +5 45 | 76 48 | +0 40 |
| r $\bar{1}01$ | 0 0 | 63 14 | 353 41 | +2 17 | 63 24 | +1 30 |
| o 111 | 317 6 | 37 16 | 319 30 | +0 7 | 37 18 | +0 12 |

Melaszban növesztett kristályok. Tapasztalás szerint erősen szennyezett oldatokból — különösen melegben — erősen módosított viseletű kristályokban válik ki a szaccharóz. Szobahőmérsékleten ez a hatás sokkal csekélyebb, ezért kíváncsi volt kísérletileg megvizsgálni azt az esetet, amelynél a lehető legalacsonyabb tisztaságú, de még jól kristályosodó levekben közönséges hőmérsékleten növekednek a cukorkristályok. Különböző összetételű szörpleveket (melaszokat) fölmelegített állapotban annyi melegen telített cukoroldattal elegyítettem, hogy tisztasági hányadosuk 10%-kal emelkedjék; ezután gömbölyűre lekoptatott és frissen lemosott, drótraerősített cukorkristályokat függesztettem beléjük. Egy heti állás után a kristályokat kivettem s a már ismertetett módon² lemostam és megszáritottam. A kristályok minden oldalon erős növekedést mutatnak és a lapok erős lépcsőzöttsége ellenére is jól elemezhetőek. A rajtuk észlelt kombinációk s ezeknek helyi gyakorisága a III. táblázatban van összeállítva. Eszerint mind a három készítményben a bázis (c) uralkodik a hátsó ferde véglap (r) fölött és maguk az összalakzatok is a legközönségesebbek. Ez a két jelenség, egybevetve a II. közleményben

² id. I. közlemény 31–32 oldal.

már ismertetett (melegben és hidegben növesztett kristályokon észlelhető) hasonló tünetmennyel, arra enged következtetni, hogy a levekben és szörpökben jelenlevő nemcukoranyagok hatása a kristályviseletre csak magasabb hőmérsékleten tud érvényesülni. Ikek megjelenését és típusát nem lehet bizonyossággal az oldattársak befolyásának tulajdonítani, mert III. típusú ikek jelenléte a továbbnövesztésre használt (legömbölyített) kristályegyének között már eleve lehetséges volt.

III. táblázat.

Szörplében kinövesztett kristályok statisztikai adatai.

| Szörplé származása és eredeti tisztasági hányadosa (Q) | Összalakzatok | K i f e j l ő d é s | | |
|---|---------------|---------------------|----------------|----------|
| | | egyszerű | iker | összesen |
| Tiszántúli cukorgyár, egészséges répa, normális üzem (1932), Q = 60·9 | 6 acpp'rq | 38·4 | — | 38·4 |
| | 7 acpp'drq | — | III. típ. 7·7 | 7·7 |
| | 7 acpp'rqo | 7·7 | " 23·1 | 30·8 |
| | 8 acpp'drqo | 7·7 | " 15·4 | 23·1 |
| | összesen | 53·8 | 46·2 | 100·0 |
| Dunántúli cukorgyár, egészséges répa, normális üzem (1934), Q = 58·9 | 6 acpp'rq | 78·6 | — | 78·6 |
| | 7 acpp'rqo | 21·4 | — | 21·4 |
| | összesen | 100·0 | — | 100·0 |
| Dunántúli cukorgyár, erősen romlott répa, sok invertcukor és bomlástermékei által zavart üzem ³ (1926), Q = 51·1 | 5 acpp'q | — | III. típ. 87·5 | 87·5 |
| | 6 acpp'rq | 12·5 | — | 12·5 |
| | összesen | 12·5 | 87·5 | 100·0 |

2. Nagyüzemi kristályok tiszta levekből.

Laza kandisz (Halle [?], 1932): minden oldalon szabadon fejlődött, tehát lebegő vagy mozgatott állapotban növesztett kristályok. Csupa egyszerű kristály, amelyeken az *acpp'dr* (47·4%) és *acpp'drq* (52·6%) kombinációk vannak jelen.

Sárga kandisz (Halle): összevissza nőtt és ütődött kristálydrúzák, amelyeken két egyszerű és egy ikerkristály van elemezhető állapotban. Ezekben a következő összalakzatok vannak kifejlődve: *acpp'dr*, *acpp'rq*, az I. típusú ikren *acpp'dro*.

Fekete kandisz (Halle): előbbihez hasonló kinézésű. Vizsgálatra 4 egyszerű egyén alkalmas, amelyeken az *acpp'q* (25%), *acpp'rq* (50%) és *acpp'drq* (25%) kombinációk lépnek fel. Ikerkristályok nem találhatók.

Kandiszgyártási kísérlet (Sz., 1932 körül): szintelen, fennőtt drúza, csupa egyszerű egyénből, melyeken az *acpp'drq*, *acppdrqq'* és *acpp'drqo* kombinációk közel egyenlő gyakorisággal szerepelnek.

³ Vavrincez: Zschr. f. d. Zuckerind d. Čechoslov. Rep. 52 (1927) 124—127.

Finomított kristály (Nestomitz, 1928): 5—10 mm szélességű egyszerű kristályok, szintelenek, tiszták. Egyenlő arányban mutatják az *acpp'dr* és *acpp'drq* kombinációkat, mely utóbbiakon *q* igen alárendelten lép fel.

Finomított kristály (Sz., két minta közelebbi megjelölés nélkül): ugyancsak finomítói I. léből, mint az összes előzők, nagyszeműre főzve. Az egyik minta szemeinek átlagsúlya 166 mg, a másiké 561 mg. Mindkét főzet csupa egyszerű kristályból áll, csupán a kisebbszeműben akadt egyetlen egy iker. Érdekes, hogy a *q* forma rendszerint csak egy, igen kicsiny lappal van képviselve. Fellépő kombinációk és helyi gyakoriságuk:

| kifejlődés | kombináció | nagyszemű főzet | kisszemű főzet |
|----------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| egyszerű | 6 <i>acpp'dr</i> | 81·3 | 84·5 |
| " | 7 <i>acpp'drq</i> | 18·7 | 13·8 |
| I. típusú iker | 6 <i>acpp'dr</i> | — | 1·7 |

„B”-kristály (K., 1931, 1. főzet): feloldott hulladékcukorból készült főzet, tisztasági hányadosa 98·5%, mésztartalma 0·072%. A szemeknek 30·4%-a egyszerű, 8·2%-a iker, 61·4%-a csomó; a közepes súly egyszerűeknél 7·29, ikreknél 16·34, csomóknál 9·63, átlagban 9·47 mg. Az egész anyagon két gyakori összalakzat fellépése figyelhető meg.

| összalakzat | egyszerű | iker I. típ. |
|-------------------|----------|--------------|
| 6 <i>acpp'dr</i> | 24·2 | 21·3 |
| 7 <i>acpp'drq</i> | 54·5 | — |

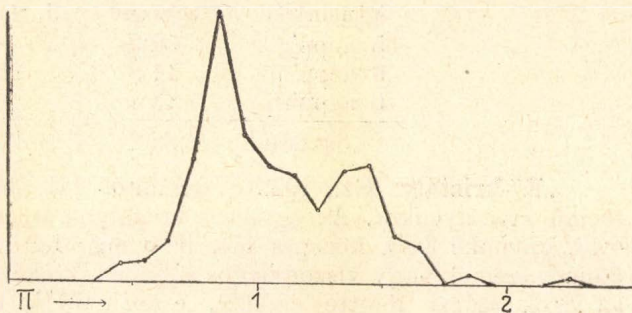
A véglapok közül a hátsó ferde véglap (*r*) erősen uralkodik *d* és *c* fölött, még pedig mind az egyszerű, mind az ikerkristályokon.

„B”-kristály (K., 1931, 2. főzet): származása és tisztasága azonos az előbbiével, mésztartalma 0·083%. Sokkal több csomó van jelen, azért az egyszerű szemek száma csupán 15·7%, az ikreké 6·0%; az egyszerű szemek közepes súlya 8·14, az ikreké 21·93, a csomóké 10·49, átlagban 10·84 mg. Ez a főzet a fellépő egyszerű alakok nagyobb száma által tér el az előbbi főzettől, ezzel kapcsolatban az összalakzatok is változatosabbak, amint alábbi összeállítások mutatják:

| egyszerű alak jele | a, c, p, p', d, r | q | o | ω |
|----------------------|-------------------|-------|-------|------|
| helyi gyakoriság | 100 | 78·39 | 18·81 | 1·23 |
| komb. perszisztencia | 100 | 60 | 40 | 20 |

| kombináció | egyszerű | i k e r | | összesen |
|--------------------|----------|---------|--------|----------|
| | | széles | hosszú | |
| 6 <i>acpp'dr</i> | 3·26 | 6·19 | 4·48 | 13·93 |
| 7 <i>acpp'drq</i> | 60·83 | 3·71 | 1·49 | 66·03 |
| 7 <i>acpp'dro</i> | — | 1·23 | 6·45 | 7·68 |
| 8 <i>acpp'drqo</i> | 8·41 | 1·23 | 1·49 | 11·13 |
| 8 <i>acpp'drqω</i> | — | 1·23 | — | 1·23 |
| együtt | 72·50 | 13·59 | 13·91 | 100·00 |

Mint az előbbi főzetnél, úgy ennél a kristálykészítménynél is megállapítható az r ferde véglap túltengése d és c formákkal szemben, ikreknél pedig d és r ferde véglapok uralkodása c véglap fölélt. Az ikrek, bár valamennyiük az I.



4. ábra.

típushoz tartozik, kifejlődés szempontjából két csoportba oszthatók, ú. m. széles és hosszúkas (karcsú) alakúakra; a kettéosztást indokolja a kétféle habitus közötti gyakorisági minimum, valamint az összalakzatok különbözősége. A 4. ábra az ikrek megoszlását mutatja a karcsúsági hányados (II) szerint (ennek értelmezését lásd a 3. fejezetben) s ebből kitűnik, hogy az egyféle típushoz tartozó ikrek ebben a főzetben főleg 0·8 és 1·4 körüli karcsúsággal bírnak. Ilyen kettősség eddig a szaccharóznál nem volt észlelhető, habár a karcsúsági hányados egyénenként tetemes ingadozásokat szokott mutatni, ami egyébként a görbéből szintén kivehető. A szélesebb viseletű ikrek nagyobb formagazdagságukkal is különböznek a hosszúkasaktól.

„N^o-kristály (Sz., 1930): a főzet kirostált durvaszemű része; 142·2 mg átlagsúlyú kristályok, amelyek közül a szemek 67·0%-a egyszerű, 18·0%-a iker, 15·0%-a csomó (azaz rendetlen összenövés vagy utólagos összetapadás eredménye). Az átlagos súly az egyszerűeknél 97·1, ikreknél 338·1, csomóknál 105·7 mg. Az ikerkristályok súlya tehát 3·48-szorosa, a csomóké ellenben csak 1·09-szerese az egyszerű kristályok súlyának; így egy egyénre esik az ikreknél 1·74-szeres, a csomóknál (szintén a minimális 2 egyént számítva) 0·54-szeres súly. Tapasztalati tény, hogy ikerkristályok rendszerint nagyobbak az egyszerűeknél, de hogy az őket alkotó egyének súlya is nagyobb, mint az önálló egyéneké, már nem oly általános jelenség. A csomók viszonylagosan csekély súlya arra mutat, hogy rendetlen összenövés következtében az egyének eredeti növekedési sebessége vagy helyesebben: a környező oldatban levő cukormolekulákra kifejtett vonzó és irányító hatása lényegesen csökkent. Ezt a készítményt finomító II. léből főzték, tehát még mindig magas (98% körüli) tisztaságú anyagból; ezért az ikrek mind az I. típushoz tartoznak és széles alakúak. Az összes kristályok, mind az egyszerűek, mind az ikrek, ugyanazt az összalakzatot, *acpp'dr* mutatják.

„D^o-kristály (Sz., 1929): a minta áll 45% egyszerű, 6·1% iker és 48·9% csomós kristályból; a közepes súly egyszerűeknél 11·5, ikreknél 14·0, csomóknál 14·3, átlagosan 13·0 mg. Feltűnő a csomók nagy mennyisége és súlya; ez főzési hibából eredhet, de oka lehet az is, hogy a lében utótermékek voltak feloldva. Az ikrek I. típusúak és szélességük egyenlő a magasságukkal; ezek a körülmények ismét a magas tisztaságra mutatnak. Észlelt összalakzatok:

| kombináció | egyszerű | I. típ. iker |
|------------|----------|--------------|
| 5 acpp'r | 52.9 | — |
| 6 acpp'dr | 11.8 | 11.8 |
| 6 acpp'rq | 23.5 | — |
| összesen | 88.2 | 11.8 |

„K“-kristály (Sz., 1923): finomítói III. léből főzött közepes-szemű kristálycukor. Az egyszerű kristályok átlagsúlya 3.48, az ikreké 4.42, csomóké 3.80, közepes súly 3.70 mg; feltűnő itt az egyszerű és csomós szemek nagy viszonylagos súlya az ikrekéhez képest; minthogy az ikrek száma fölötte csekély, csupán 0.7%, azért felmerül az a feltevés, hogy ezek az ikrek egy előbbi főzetnek bekeveredett maradványai lehetnek. Épen ezért itt csak az összalakzatok közlésére szorítkozunk:

| kombináció | egyszerű | I. típ. iker |
|------------|----------|--------------|
| 5 acpp'r | 94.4 | — |
| 6 acpp'rq | 3.9 | — |
| 6 acpp'dr | — | 1.7 |

A kristályokon r forma erősebben van kifejlődve, mint c , ikreken pedig d és r uralkodik c -vel szemben, amely igen keskeny lappal lép fel.

Nagyon valószínű, hogy a D- és K-kristálynál a durvább szemű rész ki volt rostálva, ezért oly alacsony az ikrek számaránya és viszonylagos súlya.

3. Ikertípusok.

A fentebb leírt kristályok, egybevetve a régebben közzétett vizsgálatokkal, azt mutatják, hogy a nádcukor egyetlen ikertörvény szerint is többféle típusú ikreket képes létesíteni. Maga az ikertörvény eredetileg így hangzott:⁴ ikertengely a c tengely, ikersík erre merőleges sík. Le kell szögeznünk, hogy az így elképzelt síknak semmiféle szerepét nem lehet megállapítani. Azonos kristálytani eredményhez vezet az ikertörvény következő fogalmazása: ikersík az első véglap $a = (100)$, ikertengely erre merőleges egyenes. Itt az ikersík egy valóságos lap, amely szerint gyakran lehet összenövéseket találni (főleg a nagyszámú átmeneti típusú ikreknél); az erre merőleges egyenes ugyan nem kristálygeometriai irány (vele párhuzamos él nincsen), de az iker fordított állású egyénének forgástengelyéül önként kínálkozik, sőt mint az első véglap normálisa egy növekedési irányt is jelez.

A szaccharóz az egyhajlású rendszer szfenoidos osztályában kristályosodik; a hemimorfának megfelelően a b tengely két vége különböző értékű. Ezt nemcsak kristálygeometriai különbségek (hemimorf alakok fellépése), hanem kémiai és fizikai jelenségek (oldódási,⁵ illetve növekedési⁶ sebesség, étetési idomok,⁷ thermoelektromosság,⁸

⁴ Groth: Chemische Kristallographie (1910) III, 448.

⁵ Johnsen: N. Jahrb. f. Min. Bg. 23 (1907) 291.

⁶ id. II. és III. közl. 156. ill. 211 o.

⁷ Baumhauer: Pogg. Ann. 140 (1870) 271 és 151 (1874) 510.

⁸ Hankel: Pogg. Ann. 49 (1840) 495–499; Schaaß: Z. Ver. deutsch. Zucker-ind. 33 (1883) 700; Wulff: ugyanott 37 (1887) 926 és 38 (1888) 1081.

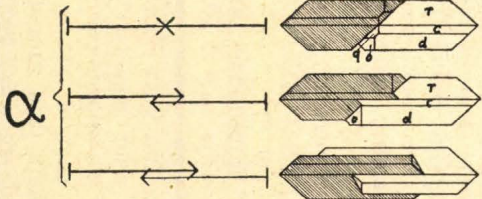
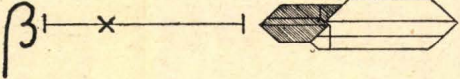
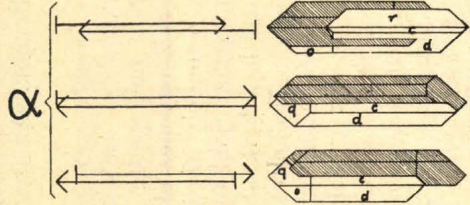
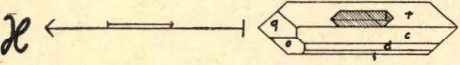
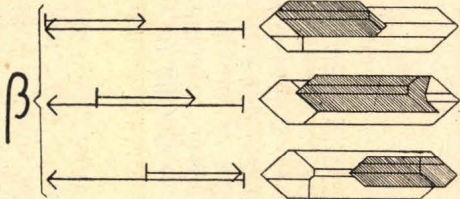
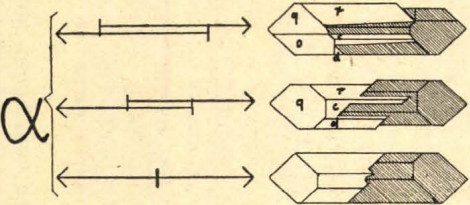
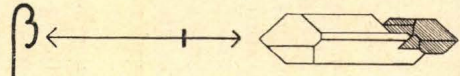
piezoelektromosság⁹⁾ is bizonyítják. Ikerképződés ilyen esetekben magasabb szimmetriájú alakulatok létesítésére igyekeznek; ennek megfelelően a nádcukor kristályegyedei a *b* tengelynek szembefordult állásában nőnek össze. Ha a *b* tengelyek *bal* végei (*bal* pólusok) nőnek össze, keletkeznek az I. típusú ikrek, ha a *jobb* pólusok fordulnak szembe és érintkeznek, a III. típusú ikrek jönnek létre; mintegy átmenetet képeznek azok az ikerképződmények, melyeknél az ellentétes irányú, de egyébként párhuzamos *b* tengelyek egymás mellett fekszenek, ilyen ikreket a II. típusba soroljuk. Az átmeneti típusoknál lehetséges sokféleségen kívül növeli még a változatosságot az egyik egyén alárendeltebb kifejlődése, továbbá látszólag az a tény, hogy az egymás *mellé* növő egyének közül melyik van elől és melyik hátul. Ez az utóbbi két lehetőség végeredményben azonos egymással, mert ha az ilyen ikret a *b* tengely körül 180°-kal elforgatjuk, akkor az elülső egyén kerül hátra s a hátsó előre, anélkül, hogy az egyed egyenes állása (= a *bal* pólus balra néz), illetőleg fordított állása (= a *bal* pólus jobbra néz) megváltoznék. Az ilyen ikreknek tehát más az előlnézete és más a hátnézete.

Az ikerképződések sokfélesége egy egyszerű és áttekinthető vázlatos ábrázolási mód bevezetését indokolja. Az egész kristály helyett annak csak egy részét, még pedig a *b* tengelyt ábrázoljuk olyan nyíllal, amely az egyszerű, egyenes állású egyén esetében balra mutat és így a kristálynak a *b* tengely irányában fennálló aszimmetriáját, valamint lapdúsabb, rendszerint jobban kihegyezett pólusát is érzékelteti: \leftarrow . Ha még megállapodunk abban, hogy ez a vázlatos ábrázolás a kristályt felülnézetben érzékelteti, akkor ennek segítségével az összes ikertípusokat egyszerűen ábrázoljuk: I. $= \rightarrow \leftarrow$, II. $= \leftarrow \rightarrow$, III. $= \leftarrow \rightarrow$. Ez a vázlatos jelzés jól szemlélteti, hogy a II. típus átmenetet képez a határtípusok (I. és III. típus) között, amennyiben a két egyén helycseréjének középső állapotát rögzíti. A II. típus egyúttal indokolja az ikertörvénynek fenti, új fogalmazását is, mert ennél a két egyén az I. véglappal (*a*) nőtt össze. A két egyén helycseréjének közbeeső állomásait mutatja az I. és II., illetőleg a III. és II. típus ideális esetei közé tartozó igen sok átmeneti alak; ezeket a fenti jelzéssel rögzített ideális típusok közül a hozzájuk legközelebb állóhoz számítjuk, amint a IV. táblázatból látható.

A három típuson, mint főtípuson kívül megkülönböztetjük *a*) egyenlő nagyságú egyénekből és *β*) különböző nagyságú egyénekből álló ikrek altípusait; egy különleges esetet, a II. főtípushoz tartozó rejtett ikreket nem ritka fellépésük és különleges kifejlődésük miatt külön altípusba sorolva, \times (Kryptogemini) jelzéssel látjuk el. Mindeme fő- és altípusok a IV. táblázatban vannak összeállítva. A vázlatos jelzés mellett az ikerkristályok felülnézetét is láthatjuk; a fordított állású egyén az összenövés módjának érzékeltetése céljából vonalkázva van. A különböző nagyságú egyénekből álló ikrek állását önkényesen választottuk úgy, hogy a nagyobbik egyén az egyenes állású s a kisebbik a fordított állású egyén.

⁹ Curie: C. r. **91** (1880) 294; Laue: Zschr. f. Krist. **63** (1926) 312.

IV. táblázat. A szaccharóz ikerkristályainak típusai.

| Összenövés helye | Főtípus | A l t í p u s o k | |
|------------------|---------|---|---|
| | | egyenlő nagyságú egyénekből | nem egyenlő nagyságú egyénekből |
| Bal pólus | I. | α  | β  |
| I. véglap | II. | α  | α  β  |
| Jobb pólus | III. | α  | β  |

Eltekintve attól, hogy ikerkristályok rendszerint csak magasabb hőmérsékleten jönnek létre, a különböző típusok keletkezési körülményeit, fejlődési irányát az oldat összetétele, tisztasága határozza meg. *Johnsen*¹⁰ szerint a túltelítettségi hányadosnak is van szerepe abban, hogy a kristályok melyik pólusukkal nőnek fel, ill. nőnek össze.

Az I. ikertípus magas tisztaságú oldatokban keletkezik. Ide tartoznak a kandiszcukor (I. közlemény, 8. ábra) és a finomított kristály ikrei. A *c* tengely irányában erősebben megnyúlt I. típusú ikrek keletkeztek methanolos oldatban (III. közl., 2. ábra), valamint egy kevésbé tiszta (94%) kristálycukorfőzetben (II. közlemény, 4. ábra). Szélesre nőtt, vékonytáblás iker keletkezett egy-egy példányban nátriumsulfid, ammonchlorid, illetőleg ferroszulfát tartalmú oldatokban hidegen (IV. közl., 2. ábra). A zöldszirupvezetékekben levált ikrek között is akadt I. típusú (az összes ikerkristályok 22%-a, az összes kristályok 18.5%-a); úgylátszik, hogy szennyezett oldatokban a hőmérsékletnek is van típust befolyásoló hatása, mert ez a kristályelet, mint az I. táblázatból láttuk, az összes típusok és altípusok gyűjteménye.

Az I. típus azon esetei, melyek már a II-hoz közelednek, vagyis ahol az egyének kis mértékben már egymásba hatolnak, kandisznál (I. közl., 7. ábra) és sűrűléből főzött kristálycukornál, azaz I. affinánál (II. közl., 5. és 6. ábra) fordulnak elő (ezek a példák a IV. táblázatban is ábrázolva vannak). Különböző nagyságú egyénekből álló iker kandiszcukornál nem ritkaság, de mert a képződmény összkínézését az egyenlőtlenség nem módosítja lényegesen (s ez áll a másik határtípusra is), azért az I. és III. típusnál ezeknek bővebb tárgyalása fölösleges.

A II. típus adja a legtöbb változatosságot. Az ikrek lehetnek csupán érintkezési ikrek, de lehetnek áthatolási ikrek is (előbbiekre példa a IV. táblázatban a II. a) típus 2. és 3. helyén ábrázolt képződmény, utóbbira ugyanezen mezőben az 1. helyen látható kristály). Erre a típusra jellemző, hogy a bal pólus feles alakjai a külső sarkokon vagy azokhoz közel jelennek meg s ezáltal a négyszögletes tábla gyakran hat- vagy nyolcszögűvé válik. Előfordul ugyan az I. típusnál is a külső csúcs tompítása jobboldali feles alakok (q' , o' , ω') lapjai által (pl. I. közl., 8. ábra és feltűnően III. közl., 2. ábra), de ez igen ritka eset és a ferde véglapok (d , r) helyzetéről könnyen felismerhető. A II. a) típushoz tartoznak a II. közleményben leírt, sűrűléből és utótermékekből főzött kristálycukor ikrei (II. közl., 8. ábra) s a zöldszirupvezetékéből kikerült kristályok egy kis része (jelen közl., 1. ábra).

A II. β) típusban nagyobb formagazdagság lehetséges, majdnem minden kristály másként néz ki. A régebben leírtak közül egy nyerscukorkeverőből származó iker (II. közl., 7. ábra) és a zöldszirupvezetékben talált ikreknek jelentékeny része tartozik ide (a táblázatban ezek vannak ábrázolva). Ugyancsak ide sorolandók még a B-kristályszirupból kristályosodott ikrek is (2. és 3. ábra).

A II. α) típust képező rejtett ikreknél az egyik egyén oly kicsiny (keskeny), hogy az iker mivolta csak tüzetesebb megtekintéskor vehető észre. A rejtett egyén gyakran csak egészen keskeny véglapjával

¹⁰ Johnsen: id. h.

árulja el jelenlétét, olykor jobban is kiemelkedik a főegyénből (ilyen van a IV. táblázatban ábrázolva); néha azonban teljesen eltűnik benne és olyankor csak a kristálynak a c tengely irányában mutatkozó erősebb kifejlődése árulja el, hogy rejtett ikerrel állunk szemben. A valóban egyszerű kristály ugyanis többnyire zömök és inkább a b tengely irányában nyúlik meg, nem pedig a c tengely irányában, mint az összes II. κ) típushoz tartozó ikrek (hasonlítsuk össze egymással a II. közl. 1., 2. és 3. ábráját). Egy másik elég biztos jele a rejtett ikernek, hogy a prizmazónát bezáró egyszerű alakok között d és r uralkodik c -vel szemben (sőt ez utóbbi néha egészen hiányzik), míg egyszerűeknél d messze alatta marad r és c lapok kifejlődésének, bármelyik is uralkodjék a két utóbbi közül. Ilyen rejtett ikrek Wulff¹¹ szerint, ki őket először felismerte, igen ritkán kandisz között is előfordulnak, azonban szennyezettebb levekben gyakran keletkeznek. Ugyancsak Wulff vette észre, hogy a Wolff¹² által 40 évvel régebben leírt és külön módosulatnak tartott kristályok tulajdonképpen rejtett ikrek. Ha a II. κ) típust alkotó egyének mindegyike felszínre jut, akkor a fordított állású egyén megjelenése a II. közl. 12. ábráján látható iker felső részéhez hasonló képet mutat (az ábrázolt kristály csupán abban különbözik a rejtett ikrektől, hogy ennél a fordított állású egyén a kristály alsó végén kiszélesedik és felszínre lép). A zöldszirupból kivált ikreknek 37%-a, a nyerscukorkeverőben talált ikreknek pedig 27%-a ilyen rejtett iker. Ez a kifejlődési mód tehát, ha aránylag ritka is, ott, ahol megjelenik, nagy arányszámban lép fel.

A III. típushoz tartozó ikreket kivétel nélkül a nyolcszögű táblában való kifejlődés jellemzi. Wulff¹¹ észlelte őket legelőször, rajta kívül senki sem említette, még a sok kristályrajzot tartalmazó Stammer-féle¹³ kézikönyv sem. Az egyenlő egyénekből álló III. α) altípushoz tartozik a nyerscukorkeverőben talált ikrek némelyike (II. közl. 9. és 10. ábra), az egyenlőtlen egyénekből álló III. β) altípushoz pedig ugyanazon kristálylelet egy kristálya (II. közl. 11. ábra), továbbá a zöldszirupvezetékéből kikerült ikrek némelyike (ez van a táblázatban lerajzolva). Ennél a határtípusnál is megállapítható, hogy az egyének kifejlődésének kölcsönös aránya nem befolyásolja a viselkedet oly mértékben, mint az átmeneti típusoknál.

A különböző típusok hosszúsági kifejlődésben és nagyságban is eltérnek egymástól, ezt olyan készítményeknél (leleteknél) lehet legjobban észrevenni, amelyekben egymás mellett többféle típus (altípus) lép fel. Az ikerkristályok különböző hosszúsági és szélességi kifejlődése már sokaknak feltűnt és különböző feltevésekre adott alkalmat. Ha az ikrek „vastagságától” (kiterjedés az a tengely irányában) eltekintünk (ennek változása elhanyagolható) és „hosszúságát” (kiterjedés a c tengely irányában) arányba állítjuk a „szélességgel” (kiterjedés a b tengely irányában), akkor kapunk egy viszonyszámot, amelyet legmegfelelőbben „karcsúsági hányadosnak” nevezhetünk és II -vel (*proceritas*) nevezhetünk:

¹¹ Wulff: Z. Ver. deutsch. Zuckerind. **37** (1887) 917—947; Ref. Z. Krist. **14** (1888) 500 és 552.

¹² Wolff: J. pr. Ch. I. **28** (1843) 129.

¹³ Stammer: Lehrb. d. Zuckerfabrikation, II. Aufl. I. Bd. (1887).

$$II = \frac{\text{dimensio} \parallel c}{\text{dimensio} \parallel b}.$$

A karcsúsági hányados számértéke négyzetes táblákat alkotó ikernél 1 körül mozog, hosszabb (karcsúbb) kristálynál nagyobb értéket vesz fel, mégpedig annál nagyobbat, mennél karcsúbb a kristály. „Tűalakú” ikernél a hányados még jobban megnő, egészen 4-ig; viszont széles, nyomott alakú iker esetében 1-nél kisebb lesz. Megbízható számérték természetesen csupán minden oldalról szabadon kifejlődött kristályokon állapítható meg és a meg lehetős egyéni ingadozások miatt csak akkor, ha elegendő számú mérhető kristály áll rendelkezésre.

A nagyságbeli kifejlődés mértéke gyanánt a kristályok súlyával számolunk, mégpedig a különböző szemnagyságú készítmények (főzetek) összehasonlíthatósága kedvéért legcélszerűbben az ikerok átlagsúlyának (m'') az egyszerűek átlagsúlyához (m') való viszonyát választjuk mérőszámul; ez lesz az iker „viszonylagos súlya” $\mu'' = \frac{m''}{m'}$. Ha a két egyénből álló ikerkristály súlya kétszerakkora, mint az egyszerű kristályé, (tehát $\mu'' = 2$), akkor az ikret alkotó egyének kifejlődése ugyanakkora, mint a magános egyéneké; sok esetben tényleg 2 körüli értéket kapunk, tapasztalás szerint azonban többségben vannak a 2-nél nehezebb ikerok.

Az eddigi közleményekben és a fentiekben ismertetett ikerkristályok karcsúsági hányadosát és viszonylagos súlyát az V. táblázatot tünteti fel. A karcsúsági hányados, amint ebben látjuk, magas tisztaságnál 1 körül mozog, alacsonyabb tisztaságú levekből képződött

V. táblázat.

Különböző típusú ikerkristályok karcsúsági hányadosa és viszonylagos súlya.

| Kristálylelet vagy készítmény | Lé eredeti tisztasága | Karcsúsági hányados (II) | | | | Viszonyl. súly (μ'') | | | |
|---|-----------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|------------------|----------------------------|-------------------------|--------------|------|
| | | I. | II. α és β | II. γ | III. | I. | II. α és β | II. γ | III. |
| Kandisz (I. közl. K-sorozat) | 100 | 1·14 | — | — | — | 1·96 | — | — | — |
| B-kristály, 1. főzet | 98·5 | 1·18 | — | — | — | 2·24 | — | — | — |
| B-kristály, 2. főzet | 98·5 | 1·06 | — | — | — | 2·69 | — | — | — |
| N-kristály | 98 körül | 0·86 | — | — | — | 3·48 | — | — | — |
| D-kristály | ? | 1·00 | — | — | — | (1·22) | — | — | — |
| K-kristály | 96 körül | 1·44 | — | — | — | (1·27) | — | — | — |
| Kristálycukor (II. közl. ε -sorozat) | 93·8 | 1·46 | — | — | — | 2·05 | — | — | — |
| Kristálycukor (II. közl. η -sorozat) | 93·2 | 1·85 | — | — | — | 1·77 | — | — | — |
| Kristályok egy nyerscukorkeveréből (II. közl. δ -sor.) | 85 körül | — | 2·1 (1·4–3·6) | 3·4 (3·0–4·0) | 1·6 (1·1–1·9) | — | 2·33 | 2·53 | 3·63 |

kristályoknál azonban nagyobb értékeket vesz fel. Lehet, hogy a karcsúsági hányados nem közvetlenül a lé minőségétől, hanem a kifejlődött típustól függ; erre mutat legalább is az a jelenség, hogy ugyanazon leletben előforduló különböző típusoknál (sőt altípusoknál) a karcsúsági hányados más-más. Ugyanakkor azt is látjuk, hogy 92—94%-os tisztaságú levekből kivált ikreknel a karcsúsági hányados értéke nagyobb, mint a 96—100%-os tisztaságú levekből kivált ikreknel. Viszont nem tagadható, hogy a metanolos oldatból, mely szintén 100%-os tisztaságú volt, megint igen karcsú iker vált ki (ennek karcsúsága számszerűen nem adható meg, mert fennőtt kristály lévén, nincs mind a két vége kifejlődve).

A viszonylagos súlyról a megvizsgált esetek csekély száma miatt nem lehet törvényszerűséget megállapítani. Valószínűleg itt is, mint a karcsúságnál, típusnál és viseletnél, az oldat fizikai és kémiai állapotának legtöbb tényezője befolyást gyakorol. Azt mindenesetre megállapíthatjuk, hogy az ismert esetek átlagában a viszonylagos súly 2-nél nagyobb; ez azt jelenti, hogy ikerpárra egyesült egyének mindegyike megtartja eredeti vonzó- és rendezőképességét, mely a kristálynövekedésnél oly fontos szerepet játszik.

A Wulff¹⁴ által részletesen leírt, szokatlan nagyságú utótermék-kristályokon a q forma többnyire csak egy lappal lép fel s ebből ő a cukorkristályok tetartoédriájára, azaz a triklin hemimorf osztály jelenlétére következtetett.* E feltevés következményeképpen Wulff azokat az egyszerű kristályokat, melyeken q mindkét lapja fellép, ikreknek tekinti s ezeknek ikertengelye a b tengely volna. Ez a feltevés nem valószínű, mert egyrészt az egyszerű alakok egyes lapjainak némely lelőhelyen megfigyelhető következetes hiánya nem ritka jelenség (gránátok!), másrészt mert sem az étetési idomok sem, pedig a fizikai jelenségek nem mutatnak a monoklin szfenoidos osztálynál alacsonyabb szimetriára.

* * *

Mindazoknak, akik a fent leírt kristályleleteket (készítményeket) vizsgálatra átadták, illetőleg ilyenekre figyelmemet felhívták, hálás köszönetet mondok. Azokat a kartársaimat pedig, akiknek alkalmuk van érdekes vagy különleges cukorkristályok észlelésére, legyen szabad itt is felkérnem, hogy azokat a képződési körülmények közlése mellett vizsgálat céljaira rendelkezésemre bocsátani szíveskedjenek.

Kristallographische Untersuchung der Saccharose.

V. Mitteilung: Kristalle aus Lösungen verschiedener Reinheit, Zwillingstypen.

Kristalle aus einer Grünsyrupleitung, aus überhitztem Raffinadesyrup, aus mehreren Melassen weitergezüchtete Kristalle, ferner Kandis und Kristallzucker-muster aus Raffinade- und Rohzuckerfüllmassen wurden kristallmorphologisch beschrieben und deren Häufigkeitszahlen und Persistenzwerte ermittelt. Auf Grund dieses Materials und früheren Untersuchungen ist ein zusammenfassendes Studium der Zwillinge der Saccharose möglich. Dem Zwillingengesetze muss vor Allem eine

¹⁴ Wulff: Z. Ver. deutsch Zuckerind. 38 (1888) 1076.

* Egyes lapoknak kimaradása egyébként gyakran észlelhető a cukron még a következő egyszerű alakoknál: d , i , r , o , w , q , o' , w' , f' .

neue Definition gegeben werden, welche den Tatsachen besser entspricht: Zwillingsebene ist das I. Pinakoid, Zwillingssachse ist dessen Normale. Die Zwillinge, sämtlich diesem Gesetze folgend, lassen sich in drei Haupttypen ordnen; bei der I. Type geschieht die Verwachsung am linken Pol der Individuen (linkes Ende der *b*-Achse), bei der III. Type am rechten Pol, die II. Type bildet Übergänge, wobei die Individuen entweder stark ineinander ragen, oder mit dem I. Pinakoid verwachsen sind. Jede Type kann aus Individuen gleicher oder ungleicher Grösse bestehen, einen Sonderfall stellen die „verborgene Zwillinge“ dar, bei welchen das eine Individuum vom anderen ganz oder fast ganz umgehüllt ist. Die Ausbildungsrichtung der Zwillinge ist veränderlich, dieselben können breittafelig, langtafelig, säulenförmig oder gar nadelig sein; zwecks zahlenmässiger Darstellung dieser Ausbildungsart wird der Begriff „Schlankheitsquotient“ eingeführt, ferner zum Ausdrucke des Entwicklungsgrades der Zwillinge gegenüber den einfachen Kristallen, das relative Gewicht, eine Grösse, welche von der Korngrösse des Präparates unabhängig ist.

Zur einfachen Schilderung der Verwachsungsart und des Entwicklungsverhältnisses der verzwilligten Individuen wird eine einfache schematische Darstellungsart empfohlen, welche samt den aufgestellten Typen und Untertypen in Tab. IV. abgebildet ist. Der Schlankheitsquotient und das relative Gewicht der bisher untersuchten Zwillinge ist in Tab. V. zusammengestellt.

G. Vavrincz.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1936. évi január hó 28-án, február hó 18-án, március hó 31-én, április hó 28-án és május hó 26-án tartott 279–283. üléséről.

279. ülés. *Bognár Aurél*: „Szén hidrogénezése oldószerek jelenlétében“ c. előadása után *Buzágh Aladár*: „A kolloidoldás kinetikájáról“ tartott előadást. Vita nem volt.

280. ülés. *Erdey-Grúz Tibor*: „Ezüstkristályok elektrolitikus növekedéséről“ c. előadását követő vitában résztvettek Buzágh Aladár, Müller Sándor, Orován Egon és Lányi Béla.

281. *Bitskei József*: „A cukor jodometriás meghatározása“ c. előadásához hozzászóltak Plank Jenő és Zemplén Géza. *Pólya János*: „A hadigázok oldatainak abszorpciós spektrumai“ c. előadásához Szalay Lajos és Zemplén Géza szóltak.

282. *Goll György*: „Dielektromos állandó gyakorlati meghatározása“ c. előadásához Lengyel Béla szólt. *Szarvas Pál*: „A higany elektrokémiai viselkedése idegen ionos oldatokban tartott előadást.

283. A májusi ülés idejét a szakosztály — a szokáshoz híven — gyárlátogatásra fordította. *Ranzenberger János* ömeltósága, a Kodak Ltd magyarországi gyártelepének igazgatója kérésünkre megengedte a váci gyártelep megtekintését. Az érdekes üzem megtekintése után a szakosztály nevében *Zemplén Géza* elnök köszönte meg a látogatás engedélyezését és a szíves fogadtatást.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomtatottakat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

A BIBLIOGRAFIAI
KÖZPONTTÓL
MAGYAR

CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

DOBY GÉZA MAUTHNER NÁNDOR 'SIGMOND ELEK
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1936. OKTÓBER—DECEMBER

XLII. ÉVFOLYAM. 10—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1936

TARTALOM.

| | Oldal |
|--|-------|
| † Dr. Ilosvay Lajos | 141 |
| <i>Ifj. Bruckner Győző és Krámlí András:</i> Tanulmányok egy új ephedrin- származék-szintézis köréből | 142 |
| — Studien über eine neue Synthese von Ephedrin-Abkömmlingen | 153 |
| <i>Mattyasovszky-Zsolnay László:</i> Porcellángyártás csonkamagyarországi nyersanyagból | 153 |
| <i>Bognár Aurél:</i> Szén hidrogénezése különböző oldószerek jelenlétében | 162 |
| — Druckhydrierung einer Kohle in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel | 168 |
| <i>Garzuly-Janke R.:</i> Az isomer nitranilinek reakciója hidrogénperoxiddal sósavas oldatban | 160 |
| — On the Effects of hydrogenperoxyde on the isomer Nitr- anilines in Hydrochloric Solutions | 172 |
| <i>Szabó Zoltán:</i> A sósav-káliumklorid-lánc elektromotoros erejéről. I. | 172 |
| — Über die elektromotorische Kraft einer Salzsäure-Kalium- chlorid-Kette | 176 |
| <i>Mauthner Nándor:</i> Vizsgálatok a tetroxybenzolokról | 177 |
| — Untersuchungen über die Tetroxybenzole | 180 |
| — Egy új pyrogallolaldehid szintézise | 181 |
| — Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehydes | 184 |
| <i>Kiss Árpád:</i> Erős elektrolitek elnyelési színeképéről | 185 |
| — Über das Absorptionsspektrum von starken Elektroliten | 190 |
| <i>Zsivny Viktor:</i> Az 1934 és 1935 években leírt új ásványfajok és ásvány- varietások | 190 |



MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLII. KÖTET.

1936. OKTÓBER—DECEMBER

10—12. FÜZET.

**A Királyi Magyar Természettudományi
Társulat chemia-ásványtani szakosztálya**
mély megilletődéssel tudatja, hogy érdemdús
tiszteleti elnöke

nagyilosvai
Dr. Illosvay Lajos

**m. kir. titkos tanácsos, volt műegyetemi ny. r.
tanár, nyug. államtitkár stb. stb.**

folyó évi szeptember hó 30-án 85 éves korában elhunyt.

Szakosztályunk, melynek alapításában és irányításában nagy része volt, tiszteleti elnökévé választotta, mikor az elnökségtől visszavonult. Mikor örökre eltávozott körünkből, mélységes hálánk és nagyrabecsülésünk jeléül koszorút helyeztünk ravatalára.

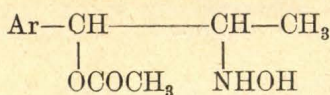
Tanulmányok egy új ephedrinszármazék-szintézis köréből.*

Ifj. Bruckner Győző és Krámlí András-tól.

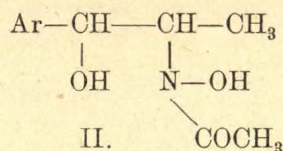
Érk. 1936. VI. 18.

A propenyl-láncú phenol-éterek ψ -nitrositjei igen alkalmas kiindulási anyagoknak bizonyultak α -aryl- β -hidroxilamino-propanol-acetátok (I.) gazdaságos előállításához.¹ Megállapítást nyert, hogy e hidroxilamino-származékok csakis sóik (pl. klórhidrátjuk) alakjában létképesek; ha sóikból a bázisokat felszabadítjuk, azonnal megindul egy $O \rightarrow N$ irányú acylvándorlás, mely a lúgban oldható, kiválóan kristályosodó N-acetylezett származékok képződéséhez vezet. A ψ -nitrositekből kiinduló előállítás folyamán a hidroxilamino-származékokat rögtön N-acetylezett származékaik (II.) alakjában nyerhetjük ki, melyekből már híg sósav hatására rövidebb-hosszabb időn belül — $N \rightarrow O$ irányú acylvándorlás folytán — az O-acetylezett származékok (I.) klórhidrátjai keletkeznek.

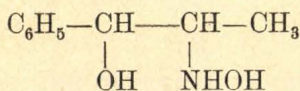
Minthogy a N-acetylezett hidroxilamino-származékok (II.) kiváló termeléssel előállítható, jól kristályosodó vegyületek, közelfekvő gondolat volt ezeket ephedrin-származékok szintézisének kiindulási anyagokként alkalmazni. Bamberger² vizsgálataiból ugyanis tudjuk, hogy a hidroxilamino-bázisok aldehidekkel ú. n. nitronokat³ adnak, melyek könnyen redukálhatók másodrendű aminekké. Ezt az utat követték Nagai és Kanao⁴ is ephedrin-szintézisük utolsó két fázisában, amikor az α -phenyl- β -hidroxilamino-propanolt (III.) formaldehiddel nitronná (IV.) alakították, melyet könnyen tudtak ephedrinné (V.) redukálni.



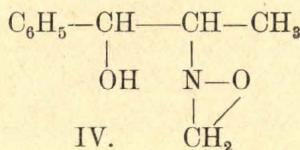
I.



II.



III.



IV.

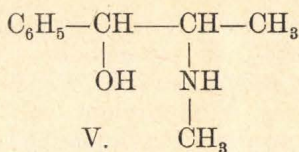
* Közlemény a m. kir. Ferenc József Tudományegyetem Szerves és Gyógyszerési Vegytani Intézetéből, Szeged. — Igazgató: Dr. Szent-Györgyi Albert.

¹ Bruckner, Ann. d. Chem. 518, 226 (1935); Bruckner és Krámlí, Journ. f. prakt. Chem. 143, 287 (1935).

² Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 1556 (1894); 33, 941 (1900).

³ A nitronok szerkezetére és elnevezésére vonatkozólag v. ö.: Semper és Lichtenstadt, Ber. d. D. Chem. Ges. 51, 933 (1918); Pfeiffer, Ann. d. Chem. 411, 72 (1916); Staudinger és Miescher, Helv. Chim. Acta 2, 554 (1919). — Hogy a nitronokat egyszerűen és szerkezetüket kifejező módon nevezhessük el, a következő elvet követtük: a nitront ama hidroxilamino-vegyület származékának tekintettük, amelyből aldehyd hatására keletkezett. Így pl. a Nagai és Kanao (l. következő lábjegyzetet) által egyszerűen „nitron“-nak nevezett vegyület (IV.) neve a mi elnevezési elvünk szerint „ α -phenyl- β -hidroxilamino-propanol methylen-nitronja“.

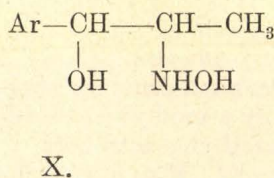
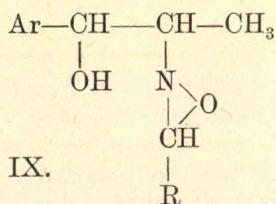
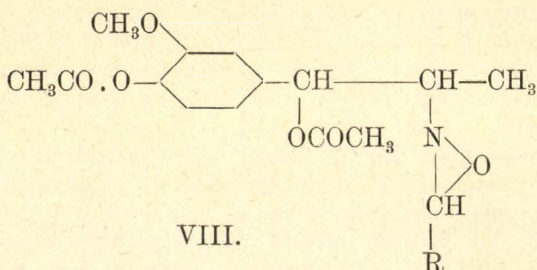
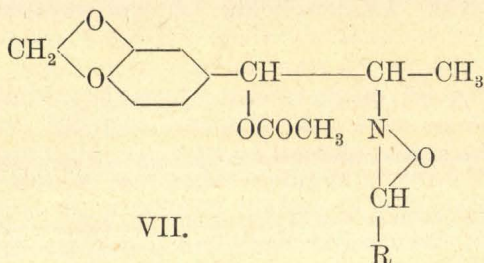
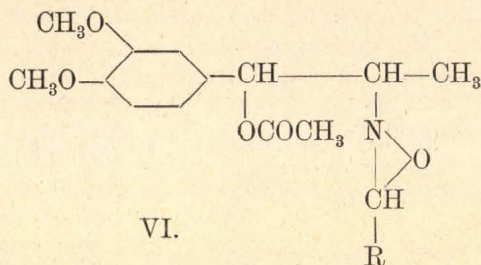
⁴ Ann. d. Chem. 470, 157 (1929).



Hogy a fent vázolt utat követhessük, mindenekelőtt arra kellett figyelemmel lennünk, hogy kiindulási anyagaink N-acetylezett hidroxil-amino-származékok (II.) voltak, melyek aldehidekkel közvetlenül nem kondenzálhatók. Ha tehát e vegyületeket nitronokká akarjuk átalakítani, először is az acetylcsoportot kell vagy lehasítanunk, vagy pedig acylvándorlással észterkötésbe (I.) vinnünk. Minthogy az acylvándorlás igen könnyen váltható ki s az O-acetylezett származék (I.) klórhidrátja szinte elméleti mennyiségben állítható elő, célszerűbbnek látszott a szintézisnél először az utóbbi megoldást választani. Ennél a megoldásnál azonban még figyelembe kell vennünk azt is, hogy csakis a szabad hidroxilamino-bázisok — nem pedig azok sói — képesek aldehidekkel kondenzálódni. Annak ellenére, hogy az I. típusú vegyület klórhidrátjának vizes oldatából szóda hatására fel szabadított bázis eléggé gyorsan önként végbemenő $\text{O} \rightarrow \text{N}$ irányú acylvándorlást szenved, mégis sikerül a nitronképződést megvalósítani, mert ennek sebessége az esetek túlnyomó részében az $\text{O} \rightarrow \text{N}$ irányú acylvándorlás sebességét felülmulja. Ha t. i. I. klórhidrátjának tömény vizes oldatához először valamilyen aldehidet adunk s csak ezután szabadítjuk fel szódaoldattal sójából a bázist, a nitronképződés azonnal végbemegy.

Ezen elv alkalmazásával az α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -hidroxil-amino-propanol-acetátból (I.; Ar = 3.4-dimethoxy-phenyl-), az α -(3.4-methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetátból (I.; Ar = 3.4-methylendioxi-phenyl-) és az α -(3-methoxy-4-acetoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetátból (I.; Ar = 3-methoxy-4-acetoxi-phenyl-) kiindulva, számos nitron (VI., VII. és VIII.) állítottunk elő. Ezekből a kísérletekből kitűnt, hogy az α -helyezett acetylcsoport állandósága nagy mértékben függ egyrészt az α -helyezett acylgyökhöz kapcsolt helyettesítők minőségétől, másrészt a nitrongyűrűhöz kapcsolt gyöktől (R). Megállapítható volt, hogy az acylgyök a methyl-isoeugenol-származékoknál (VI.) általában lazább kötésű, mint az analog isosafrol- (VII.) és isoeugenol-acetát- (VIII.) származékokban. A VI. típusú vegyületekben a nitrongyűrű bizonyos helyettesítői (R) az észterkötést annyira fellazíthatják, hogy az már a szobahőfokon történő nitronkészítésnél az alkalmazott kis szódafölösleg hatására felszakad. Így a methyl-isoeugenol-származékok között az acetoxy-csoport csak a methylen-nitronnál (VI., R = H-) és a m-nitro-benzyliden-nitronnál (VI., R = 3-nitrophenyl-) maradt meg változatlanul, míg a veratryliden-nitron (VI., R = 3.4-dimethoxy-phenyl-), salicyliden-nitron (VI., R = 3-oxy-phenyl-) és benzyliden-nitron (VI., R = C₆H₅-) esetén a nitronképződéssel együtt halad az észtercsoport elszappanosodása is, úgyhogy minden esetben a megfelelő desacetylezett származékok (IX.) képződtek. Ezzel szemben valamennyi vizsgált isosafrol-származék és pedig a methylen- (VII., R = H-), benzyliden- (VII.,

$R = C_6H_5-$, salicylyden- (VII., $R = 2$ -oxy-phenyl), m-nitro-benzyliden- (VII., $R = 3$ -nitrophenyl-) és piperyliden- (VII., $R = 3,4$ -methylen-dioxy-phenyl-) -nitron esetén, továbbá a három vizsgált isoeugenol-acetát-származék és pedig a methylen- (VIII., $R = H-$), benzyliden- (VIII., $R = C_6H_5-$) és m-nitrobenzyliden- (VIII., $R = 3$ -nitro-phenyl-) -nitron esetén az acetoxy-csoport változatlanul megmaradt.



A mondottakból látható, hogy az acetylezett hidroxilamino-származékokból (II., ill. I.) esetenként rögtön desacetylezett nitronok-hoz (IX.) juthatunk el, amelyek redukciója mindjárt ephedrin-származékokhoz kell vezessen. Természetes, hogy az acetylezett nitronok (VI.,

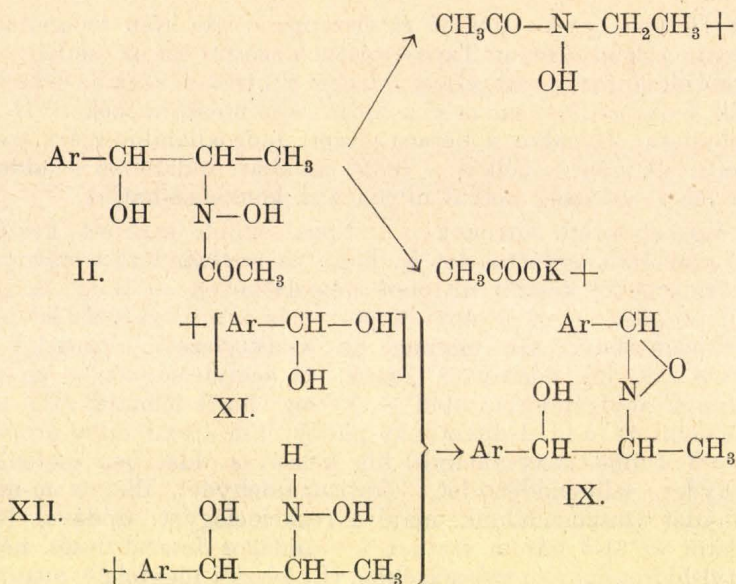
VII. és VIII. típus) csak redukció és elszappanosítás után szolgáltatnának ephedrin-származékokat. Tapasztalatunk szerint ezt az esetleg szükségessé váló elszappanosítást célszerűbb nem a nitronon vagy az ephedrin-származék acetátján, hanem már a hidroxilamino-származékon (II., ill. I.) végrehajtani. Ilyenkor a desacetylezett hidroxilamino-származékot (X.) előzetes elölönítés nélkül — tehát mindjárt oldatában — aldehydekkel minden nehézség nélkül nitronokká kondenzálhatjuk.

A desacetylezett nitronok (IX. típus) utóbb említett készítés-módjával igazoltuk egyúttal azt is, hogy az acylvándorlás bevonásával I. származékból készült nitronok némelyikében — R és Ar (IX.) jellemétől függően — az acetoxi-csoport már a nitronképződés folyamán elszappanosodik. Ha ugyanis az N-acetylezett hidroxilamino-származékot (II.) híg kénsavval főzzük, az acetyl-csoport — előzetes $N \rightarrow O$ irányú acylvándorlás után — kétségtelenül lehasad. Ha most az így előállított α -(3.4-dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol (X.; Ar = 3.4-dimethoxy-phenyl-) híg kénsavas oldatában esetenként benzaldehydet, salicylaldehydet, veratrumaldehydet, illetve m-nitrobenzaldehydet szuszpendálunk, majd a reakcióelegyet szódával lúgosítjuk, akkor az első három esetben a szándékos desacetylezés nélkül az O-acetyl-hidroxilamino-származékból (I.) készült megfelelő nitronokkal azonos nitronok keletkeznek. Más nitront szolgáltat azonban előzetes desacetylezés esetén a m-nitro-benzaldehyd; ennek képlete a IX. típusnak felel meg, míg az I.-ből készült analog nitron a VI. típusnak megfelelő képlettel jelölhető. Elvileg ugyanilyen úton tudtuk igazolni azt is, hogy azoknál az isosafrol-származékoknál, melyeknél a nitronok az acylvándorlás felhasználásával készültek, az acetyl-csoport változatlanul megmaradt (VIII. típus), míg a desacetylezést követő aldehyd-behatással természetesen más, vagyis desacetylezett nitronok (IX. típus) képződtek.

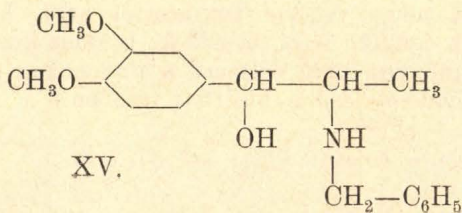
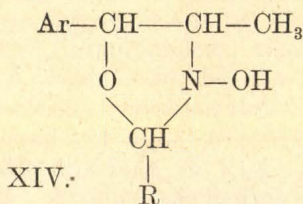
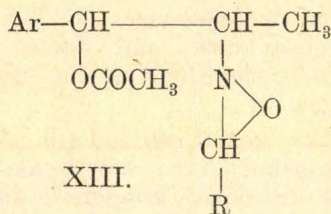
Teljesség kedvéért utalunk arra, hogy az egyforma aromás gyököket tartalmazó nitronok (IX.; pl. Ar és R = 3.4-dimethoxy-phenyl-, továbbá Ar és R = 3.4-methylendioxi-phenyl-) az N-acetylezett hidroxilamino-származékok (II.), továbbá még inkább desacetylezett analogonjaik (X.) lúgos hidrolizisével is előállíthatók voltak. A II. és X. típusú vegyületek ugyanis alkoholos-vizes kálilúg hatására már szobahőfokon lassan hidrolizálódnak, ami desacetylezett nitron képződéséhez vezet. Az itt nem részletezhető módon tisztázott reakciómechanizmust⁵ alábbi séma fejezi ki.

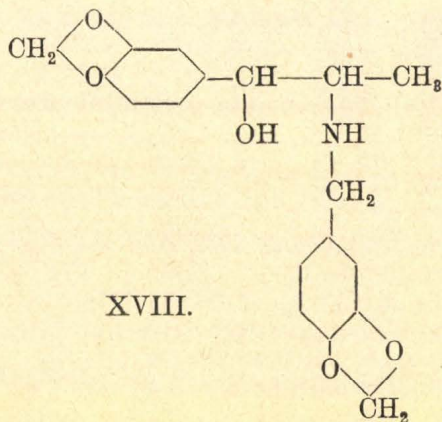
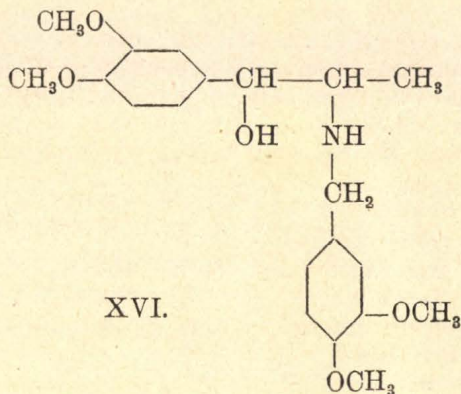
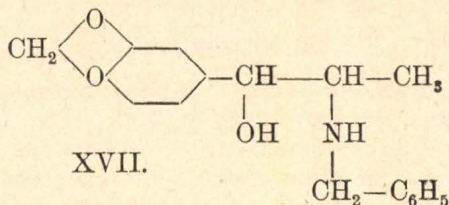
Látható, hogy lúg hatására többek között aldehyd (ill. aldehyd-hidrát: XI.) és aryl-hidroxilamino-propanol (XII.) keletkezik, tehát olyan termékek, melyek egymással nitronná kondenzálódhatnak. A desacetylezett hidroxilamino-származékok (X.) lúgos bomlása különösképen gyorsan megy végbe. Tekintettel arra, hogy e reakciók folyamán a nitron mellett más termékek is keletkeznek, melyeknek eltávolítása körülményes, nem célszerű a nitronokat ezzel a módszerrel készíteni. (Bővebbet lásd a kísérleti részben.)

⁵ Bruckner, Journ. f. prakt. Chem. **142**, 301 (1935),



Talán figyelemre méltóak azok a különbségek, melyek a különféle nitronoknak savban való oldhatósága tekintetében mutatkoznak. Feltűnő ugyanis, hogy a desacetylezett nitronok (IX. típus) egyrésze híg sósavban lassan oldódik, míg az acetylezett nitronok (pl. VI., VII. és VIII. típus) híg savban gyakorlatilag oldhatatlanok. Ebből arra lehetne következtetni, hogy a desacetylezett nitronok — acetylezett származékaikkal ellentétben — gyengén bázisos jellemmel bírnak s így valószínű, hogy a kétféle viselkedés okát két különféle típusú szerkezetben kell keresnünk. Ha az acetylezett nitronokat a XIII. képlet szerint a szó szoros értelmében vett nitronoknak tekintjük, viszont desacetylezett származékaikat a XIV. képlet értelmében dihidro-oxazolin-származékokként fogjuk fel, akkor a közömbös (XIII), ill. bázisos (XIV.) jellem talán magyarázható volna.





Az ephedrin-típusú vegyületek szintézisének zárólépése a nitronok redukciójából áll. Egyelőre csak néhány desacetylezett nitron redukálását végeztük el. A megfelelő nitronok redukciója útján jó termeléssel a következő ephedrin-származékokat állítottuk elő: 3,4-dimethoxy-N-benzyl- (XV.), 3,4-dimethoxy-N-homoveratryl- (XVI.), 3,4-methylenedioxy-N-benzyl- (XVII.) és 3,4-methylenedioxy-N-homopiperityl- (XVIII.) -nor-ephedrin. Hogy e bázisok konfigurációja vajjon az ephedrin vagy pedig a ψ -ephedrin típusát követi-e, azt további vizsgálatok hivatottak eldönteni.

Kísérleti rész.

1. Nitronok.

a) Nitronok készítése α -aryl- β -hidroxilamino-acetát (I) klór-hidrátjából⁶ előzetes desacetylezés nélkül. Elv: a hidroxilamino-származék klórhidrátjának (I) tömény vizes oldatában a vele egyenértékű aldehydet, vagy annak tömény alkoholos oldatát oldjuk, ill. kavarrással emulgeáljuk, majd a reakcióelegyhez a lúgos kémhatásig kis részletekben telített szódoldatot adunk. Rövid kavarrás után a nitron rendszerint mindjárt kristályosan válik ki.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hydroxylamino-propanol-acetát-methylen-nitronja (VI; R=H-). 1 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=3.4-dimethoxi-phenyl-) és 0.3 cm³ 40%-os formalinból 0.6 g anyag volt nyerhető. Methanolból erősen fénylő apró prizmák. Olvp.: 197 C° bomlás közben.

4.096 mg anyag: 8.92 mg CO₂, 2.477 mg H₂O. — 5.072 mg anyag: 6.43 cm³ n/30—Na₂S₂O₃.

C₁₄H₁₉O₅N. Számított %: C 59.75 H 6.81 CH₃O 22.07.

Talált %: C 59.81 H 6.81 CH₃O 21.83.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát-m-nitro-benzyliden-nitronja VI; R=3-(NO₂)-C₆H₄-). 1.6 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint fent) és 0.9 g m-nitro-benzaldehidből 1.8 g tiszta nitron nyerhető. Vizes alkoholból piciny sárga tűk. Olvp.: 196 C°.

4.270 mg anyag: 9.29 mg CO₂, 2.20 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇N₂. Számított %: C 59.68 H 5.51.

Talált %: C 59.34 H 5.76.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol benzyliden-nitronja (IX; Ar=mint fent; R=C₆H₅-). 5 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint fent) és 2.5 g benzaldehidből csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Híg alkoholból, vagy benzol-ligroinból szintelen lemezek. Olvp.: 160 C°.

5.225 mg anyag: 13.00 mg CO₂, 3.23 mg H₂O.

C₁₈H₂₁O₄N. Számított %: C 68.54 H 6.71.

Talált %: C 68.35 H 6.63.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol salicyliden-nitronja (IX; Ar=mint fent; R=2-(HO)-C₆H₄-). 2.5 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint fent) és 1.4 g salicylaldehydből 80%-os termeléssel nyerhető. Vizes methanolból, vagy benzol-ligroinból finom tűk. Olvp.: 148—150 C°. Híg lúgokban azonnal oldódik (phenol-OH!), savanyításra újra kicsapódik, de a sav fölöslege ismét lassan oldatba viszi.

3.590 mg anyag: 8.58 mg CO₂, 2.105 mg H₂O.

C₁₈H₂₁O₅N. Számított %: C 65.23 H 6.39.

Talált %: C 65.18 H 6.56.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol veratrilyden-nitronja (IX; Ar=mint fent; R=Ar). 3 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint fent) és 1.6 g veratrumaldehidből jó termeléssel

⁶ Előállítását lásd: Bruckner, Ann. d. Chem. 518, 226 (1935), továbbá Bruckner és Krámlí, Journ. f. prakt. Chem. 143, 287 (1935).

nyerhető. Benzolból szintelen kristálypor. Olvp.: 148—149 C°. Azonosítását lásd c) alatt.

α -(3.4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát methylen-nitronja (VII; R=H-). 3.2 g klórhidrát (I klórhidrátja; Ar=3.4-methylendioxi-phenyl) 20 cm³ formalinnal készült oldatából 2.5 g tiszta nitron nyerhető. Olvp.: 218 C°. Alkoholból hosszú selyemfényű tűk.

3.700 mg anyag: 8.205 mg CO₂, 1.915 mg H₂O.

C₁₃H₁₅O₅N. Számított %: C 58.85 H 5.70.

Talált %: C 59.20 H 5.67.

α -(3.4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát benzyliden-nitronja (VII; R=C₆H₅-). 3.2 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint előbb) és 2.5 g benzaldehydből csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Benzol-ligroinból szintelen prizmak. Olvp.: 158—159 C°.

4.353 mg anyag: 10.69 mg CO₂, 2.275 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₅N. Számított %: C 66.86 H 5.61.

Talált %: C 66.98 H 5.85.

α -(3.4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát salicyliden-nitronja (VII; R=2-(HO)-C₆H₄-). 2.6 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint előbb) és 1.4 g salicylaldehydből 80%-os termeléssel nyerhető. Methanolból sárga tűk. Olvp.: 146 C° bomlás közben. Híg lúgokban oldódik, savaktól újra kicsapódik.

4.155 mg anyag: 9.72 mg CO₂, 2.015 mg H₂O.

C₁₉H₁₉O₆N. Számított %: C 63.85 H 5.36.

Talált %: C 63.80 H 5.43.

α -(3.4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát piperyliden-nitronja (VII; R=3.4-(CH₂O₂):C₆H₃-). 2.9 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint előbb) és 1 g piperonalból csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Benzol-ligroinból szintelen prizmak. Olvp.: 158—160 C°.

4.675 mg anyag: 10.635 mg CO₂, 2.105 mg H₂O.

C₂₀H₁₉O₇N. Számított %: C 62.32 H 5.04.

Talált %: C 62.04 H 4.97.

α -(4-Acetoxi-3-methoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát methylen-nitronja (VIII; R=H-). 2 g klórhidrát (I klórhidrátja; Ar=4-acetoxi-3-methoxy-phenyl) tömény vizes oldatából és fölös formalinból kielégítő termeléssel nyerhető. Methanolból szintelen mikrokristályok. Olvp.: 161—162 C°.

5.200 mg anyag: 11.13 mg CO₂, 2.90 mg H₂O.

C₁₅H₁₉O₆N. Számított %: C 58.23 H 6.19.

Talált %: C 58.37 H 6.24.

α -(4-Acetoxi-3-methoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát benzyliden-nitronja (VIII; R=C₆H₅-). 3 g klórhidrátból (I klórhidrátja; Ar=mint előbb) és 1.5 g benzaldehydből jó termeléssel nyerhető. Benzol-ligroinból szintelen, apró prizmak. Olvp.: 144 C°.

4.960 mg anyag: 11.925 mg CO₂, 2.655 mg H₂O.

C₂₁H₂₃O₆N. Számított %: C 65.46 H 6.02.

Talált %: C 65.53 H 5.99.

α -(4-Acetoxy-3-methoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol-acetát m-nitro-benzyliden-nitronja (VIII; $R = 3-(NO_2)-C_6H_4-$). 2,5 g klór-hidrátból (I klórhydrátja; $Ar =$ mint előbb) és 1 g m-nitrobenzaldehyd-ből jó termeléssel nyerhető. Alkoholból sárga prizmak. Olvp.: 204 C°.

4.175 mg anyag: 8.995 mg CO_2 , 2.03 mg H_2O .

$C_{21}H_{22}O_8N_2$. Számított %: C 58.63 H 5.16.

Talált %: C 58.62 H 5.44.

b) Nitronok készítése α -aryl- β -(N-acetyl-hidroxilamino)-propanolból (II) előzetes dezacetylezéssel.

Elv.: az N-acetylezett hidroxilamino-származékot⁶ (II) grammonként 10 cm³ 10%-os kénsavval vízfürdön 1 óráig melegítjük, a nyert oldatot lehűtjük és a megfelelő aldehydnek, vagy tömény alkoholos oldatának bevitelét után erős kavarással közben a lúgos reakció beálltáig szódaoldattal elegyítjük. A nitronok rendszerint kristályos állapotban válnak ki, vagy amennyiben olajos kiválásuk is, igen könnyen kristályosíthatók.

α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol benzyliden-nitronja (IX; $Ar = 3,4-(CH_3O)_2-C_6H_3-$; $R = C_6H_5-$). 1 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 0,5 g benzaldehydből. Szintelen lemezzkék alkoholból. Olvp.: 160 C°. Azonos az a) szerint készült megfelelő nitronnal.

α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol salicyliden-nitronja (IX; $Ar =$ mint előbb; $R = 2-(HO)-C_6H_4-$). 1 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 0,5 g salicylaldehydből. Sárga tűk. Olvp.: 148—150 C°. Azonos az a) szerint készült megfelelő nitronnal.

α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol m-nitro-benzyliden-nitronja (IX; $Ar =$ mint előbb; $R = 3-(NO_2)-C_6H_4-$). 1 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 0,5 g m-nitro-benzaldehydből csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Alkoholból sárga mikroprizmak. Olvp.: 174 C°. Nem azonos az a) szerint készült megfelelő nitronnal.

3.796 mg anyag: 8.366 mg CO_2 , 1.884 mg H_2O .

$C_{18}H_{20}O_6N_2$. Számított %: C 59.97 H 5.60.

Talált %: C 60.11 H 5.85.

α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol veratryli-den-nitronja (IX; $Ar =$ mint előbb; $R = Ar$). 1 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 0,5 g veratrumaldehydből jó termeléssel nyerhető. Olvp.: 149—150 C°. Azonos az a) és c) szerint nyert megfelelő nitronnal.

α -(3,4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol benzyli-den-nitronja (IX; $Ar = 3,4-(CH_2O)_2-C_6H_3-$; $R = C_6H_5-$). 1 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 5 csepp benzaldehydből csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Vizes alkoholból (5:1) szintelen lemezzkék. Olvp.: 140 C°. Nem azonos az a) szerint nyert megfelelő nitronnal.

3.595 mg anyag: 9.005 mg CO_2 , 1.88 mg H_2O .

$C_{17}H_{17}O_4N$. Számított %: C 68.21 H 5.73.

Talált %: C 68.39 H 5.85.

α -(3,4-Methylendioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol salicyliden-nitronja (IX; $Ar =$ mint előbb; $R = 2-(HO)-C_6H_4-$). 5,2 g II-ből ($Ar =$ mint előbb) és 1 g salicylaldehydből a fent ismertetett módon nyert nyertermék viszkózus olaj alakjában válik ki, mely benzolból

csak hosszabb állás után kristályosodik. Enyhén sárgás színű kristálypor. Levegőn (különösen napfényen) eléggé gyorsan elbomlik. Olvp.: 117–118 C°. Nem azonos az a) szerint készült megfelelő nitronnal.

3.982 mg anyag: 9.482 mg CO₂, 1.90 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₅N. Számított %: C 64.73 H 5.43.

Talált %: C 64.94 H 5.34.

α -(3.4-Methylenedioxi-phenyl)- β -hidroxilamio-propanol m-nitrobenzyliden-nitronja (IX; Ar = mint előbb; R = 3-(NO₂)-C₆H₄-). 1 g II-ből (Ar = mint előbb) és 0.5 g m-nitro-benzaldehdyből csaknem elméleti termeléssel nyerhető. Methanolból citromsárga mikrokristályok. Olvp.: 171 C°.

4.499 mg anyag: 9.823 mg CO₂, 1.818 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆N₂. Számított %: C 59.29 H 4.68.

Talált %: C 59.55 H 4.52.

α -(3.4-Methylenedioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol piperyliden-nitronja (IX; Ar = mint előbb; R = Ar). 1 g II-ből (Ar = mint előbb) és 0.5 g piperonalból igen jó termeléssel nyerhető. Benzolból szintelen lapocskák. Olvp.: 178 C°. Nem azonos az a) szerint nyert megfelelő nitronnal; azonos a c) szerint nyert megfelelő nitronnal. (Azonosítását l. c) alatt.)

c) Nitronok (IX; Ar = R) készítése α -aryl- β -(N-acetyl-hidroxil-amino)-propanolból (II) és α -aryl- β -hidroxilamino-propanolból (X) lúgos bontással.

α -(3.4-Dimethoxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol veratryliden-nitronja (IX; Ar és R = 3.4-(CH₃O)₂:C₆H₃-).

1. 5 g N-acetyl-hidroxilamino-származékot (II; Ar = mint előbb) 100 cm³ 5%-os vizes-methanolos (1:1) kálilúgban oldunk s az oldatot szobahőmérsékleten állni hagyjuk. 2–3 napi állás után finom szintelen tűk kezdenek kiválni. E kristálykiválás kb. csak 2–3 hét múlva fejeződik be. A nyert 3.5 g-nyi anyag nem egységes. Ha felváltva alkoholból és benzolból sokszor kristályosítjuk, a 150 és 151 C° közt olvadó nitronhoz jutunk, mely az a) és b) szerint készült megfelelő nitronnal azonos.

2. 5 g N-acetyl-hidroxilamino-származékot (II; Ar = mint előbb) híg kénsavval dezacetylezünk, majd az oldatot erősen meglúgosítjuk. Már néhány perc múlva megindul egy fehér kristályos csapadék leválása. 2 napi állás után 1.7 g anyag nyerhető, mely olvadáspontja után ítélni nem egységes. Ha benzolban könnyebben oldható részét vizes methanolból (5:1) és benzol-ligroinból (1:1) felváltva sokszor kristályosítjuk, 149 és 150 C° közt olvadó egységes anyaghoz jutunk, mely az 1. szerint nyert termékkel azonos.

4.003 mg anyag: 9.429 mg CO₂, 2.512 mg H₂O. — 4.592 mg anyag: 8.78 cm³ n/30—Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₃O₂N(OCH₃)₂. Számított %: C 63.96 H 6.71 CH₃O 33.04.

Talált %: C 63.76 H 6.97 CH₃O 33.09.

α -(3.4-Methylenedioxi-phenyl)- β -hidroxilamino-propanol piperyliden-nitronja (IX; Ar és R = 3.4-(CH₂O)₂:C₆H₃-). 3.2 g N-acetyl-hidroxilamino-származékot (II; Ar = mint előbb) 35 cm³ 10%-os

methanolos kálilúgban oldunk, az oldatot 35 cm³ vízzel hígítjuk és szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Kb. 2 hét alatt 2 g csaknem tökéletesen tiszta nitron vált le. Benzolból szintelen lapocskák. Olvp.: 179 C°. Azonos a b) szerint nyert megfelelő nitronnal.

3.975 mg anyag: 9.16 mg CO₂, 1.77 mg H₂O.

C₁₈H₁₇O₆N. Számított %: C 62.96 H 4.99.

Talált %: C 62.83 H 4.98.

2. Ephedrin-származékok.

3.4-Dimethoxi-N-benzyl-nor-ephedrin (XV). 2 g benzyliden-nitron (IX; Ar=3.4-(CH₃O)₂:C₆H₃-; R=C₆H₅-) és 2.5 g frissen rezegett cinkpor keverékéhez cseppenként és kavarás közben 15 cm³ 40 %-os ecetsavat adunk. A nitron lassan oldatba megy. Félórai állás után a reakcióelegyet 60 C°-ra melegítjük, majd szobahőfokon 6 óráig állni hagyjuk. Ezután az elegyet szűrjük, a szüredékből a cinket oxalátja alakjában leválasztjuk és centrifugálással elkülönítjük. A tiszta oldatból lúgosításra kicsapódik a bázis, melyet alkoholból, majd ligroinból kristályosítunk. Hosszú, puha tűk. Olvp.: 102–103.5 C°. Híg savakban oldódik, lúgosításra újra kicsapódik. Termelés 75 %.

3.415 mg anyag: 9.015 mg CO₂, 2.335 mg H₂O. — 3.906 mg anyag: 4.67 mg n/30—Na₂S₂O₃.

C₁₆H₁₇ON(CH₃O)₂. Számított %: C 71.72 H 7.69 CH₃O 20.60.

Talált %: C 72.00 H 7.65 CH₃O 20.59.

3.4-Dimethoxi-N-homoveratryl-nor-ephedrin (XVI). 0.8 g veratryliden-nitron (IX; Ar=mint fent; R=Ar) és 1 g frissen rezegett cinkpor keverékéhez kavarás közben cseppenként 12 cm³ 40 %-os ecetsavat adunk. A reakcióelegyet gyakori rázogatózás közben 1 óráig 40–50 C° közt tartjuk. 4 órai állás után a cinket a fent vázolt módon leválasztjuk és a tiszta oldatból lúggal kicsapjuk a bázist. Benzol-ligroinból szintelen lapocskák. Olvp.: 125–127 C°. Híg savakban könnyen oldódik, lúgosításra újra kicsapódik. Termelés csaknem elméleti.

4.685 mg anyag: 11.46 mg CO₂, 3.115 mg H₂O.

C₂₀H₂₇O₅N. Számított %: C 66.45 H 7.53.

Talált %: C 66.71 H 7.43.

3.4-Methylendioxi-N-benzyl-nor-ephedrin (XVII). 10 g benzyliden-nitron (IX; Ar=3.4-(CH₂O)₂:C₆H₃-; R=C₆H₅-) és 15 g frissen rezegett cinkpor keverékéhez apránként 200 cm³ 50 %-os ecetsavat adunk. A magától 70 C°-ra felmelegedő elegyet 4 óráig állni hagyjuk, majd ugyanúgy dolgozzuk fel, mint a fent tárgyalt esetekben. A nyersanyagot először vizes metanolból (1:1), majd benzolból kristályosítjuk. Szintelen, puha tűk. Olvp.: 117.5–119.5 C°. Híg savakban oldódik, lúgosításra újra kicsapódik.

5.740 mg anyag: 13.795 mg CO₂, 3.145 mg H₂O.

C₁₇H₁₉O₃N. Számított %: C 71.54 H 6.72.

Talált %: C 71.77 H 6.72.

3.4-Methylendioxi-N-homopiperyl-nor-ephedrin (XVIII). 10 g piperyliden-nitron (IX; Ar=mint előbb; R=Ar) és 10 g frissen rezegett cinkpor keverékéhez 250 cm³ 40 %-os ecetsavat adunk, majd

az elegyet a fent leírt módon dolgozzuk fel. A nyersanyagot először vizes metanolból (1:1), majd többször benzolból kristályosítjuk. Szintelen lapok. Olvp.: 123.5—125 C°. Híg savakban könnyen oldódik, lúgosításra újra kicsapódik.

5.310 mg anyag: 12.836 mg CO₂, 2.805 mg H₂O.

C₁₈H₁₉O₅N. Számított %: C 65.63 H 5.82.

Talált %: C 65.92 H 5.91.

Studien über eine neue Synthese von Ephedrin-Abkömmlingen.

In anderen Mitteilungen [Ann. d. Chem. 518, 226 (1935); Journ. f. prakt. Chem. 143, 287 (1935)] zeigten wir, dass aus den leicht zugänglichen ψ -Nitrositen propenyl-haltiger Phenolaether (z. B. Methyl-isoegenol, Isosafrol, Isoegenol-acetat) in guter Ausbeute α -Aryl- β -(N-acetyl-hydroxylamino)-propanole (II) gewonnen werden können. Lässt man auf letztere Derivate Salzsäure einwirken, so verschiebt sich die Acetylgruppe von N zu O und es resultieren die Chlorhydrate von Verb. I. Wird nun in der konz. wässrigen Lösung dieser Chlorhydrate ein Aldehyd gelöst, bzw. emulgiert und hierauf das stark turbinerte Gemisch schwach sodaalkalisch gemacht, so scheiden sich in guter Ausbeute Nitrone ab (XIII). Durch die Ausbildung des Nitronringes, bzw. durch den Eintritt des Substituenten „R“ (XIII) wird die Haftfestigkeit der α -ständigen Acetylgruppe — die auch von dem Charakter des α -ständigen Aryls beeinflusst wird — fallweise derart geschwächt, dass schon bei der Nitronbereitung eine Verseifung zu IX stattfindet. Derartige desacetylierte Nitrone kann man auch aus der durch saure Verseifung von II gewonnenen schwefelsauren Lösung der Verb. III gewinnen. Nitrone vom Typ IX, Ar = R, können auch durch alkalische Hydrolyse der Verb. II und X gewonnen werden [Journ. f. prakt. Chem. 142, 301 (1935)]. — Durch Reduktion der entsprechenden Nitrone mittels verkupferten Zink und verdünnter Essigsäure wurden folgende Ephedrin-Abkömmlinge dargestellt: 3.4-Dimethoxy-N-benzyl-nor-ephedrin (XV), 3.4-Dimethoxy-N-homoveratryl-nor-ephedrin (XVI), 3.4-Methylendioxy-phenyl-N-benzyl-nor-ephedrin (XVII) und 3.4-Methylendioxy-phenyl-N-homopiperyl-nor-ephedrin (XVIII). Weitere Untersuchungen sind im Gange. [Näheres siehe: Arch. d. Pharm. 273, 372—384 (1935), ferner Journ. f. prakt. Chem. 143, 290, 294 (1935)].

V. Bruckner und A. Krámlí.

Porcellángyártás csonkamagyarországi nyersanyagból.

Mattyasovszky-Zsolnay László-tól.

Erk. 1936. IX. 9.

Régóta vitatott kérdés, hogy lehet-e a magyarországi nyersanyagokból* versenyképes porcellánt gyártani. E kérdést eldöntendő, a berlini műegyetemhez tartozó Chemisch-technische Versuchsanstalt bei der Staatlichen Porzellanmanufakturban kísérleteket végeztem, ahol módomban volt a különleges vizsgálati módszereket elsajátítani és a szükséges berendezés is rendelkezésemre állott.

Megvizsgáltam és megelemeztem a tekintetbe vehető nyersanyagokat és e vizsgálatok alapján kicsinyben, néhány kg-os próbák-

* A porcellángyártás magyarországi nyersanyagaira vonatkozó fontosabb irodalom: Vendt Aladár: A magyarországi riolitlittipusok. (1926.) — Mattyasovszky Jakab—Petrik Lajos: Nyersanyagkatalógus. — Petrik Lajos: A hollóházi (radványi) riolit kaolin. (1889.) — A magyarországi porcellánföldokről. — A riolitos kőzetek agyagipari célokra való alkalmazhatósága. (1888.) — Györki József: Magyarországi kaolinelőfordulások.

ból porcellánt készítettem. A próbák meglepően jó eredményre vezettek: a magyar nyersanyagból készült porcellán fehérebb és áttetszőbb, mint a legjobb más kaolínból készült porcellán. A próbák ütszi szilárdsága (Schlagbiegefestigkeit) jó volt, a hirtelen hőfokváltozásnak való ellenállóképességük pedig oly jó volt, hogy csaknem elérték a híres berlini laboratóriumi porcellánt.

Hátránya is volt még a kísérleti porcellánnak: tűzben állóképessége kisebb, zsugorodása valamivel nagyobb az összehasonlításhoz használt normálporellánnál. Nagy előnye a magyar kaolinnak, hogy a belőle készült tárgyak nyers és izzított állapotban kevésbé törékenyek, mint a normális porellán. A pép önthetősége megfelelő volt; korongozhatóságára vonatkozólag még nem végeztem kísérletet.

A magyar nyersanyagok közül a következő fehérszínű agyagokról van tudomásom: Zsolnay-féle sárospataki kaolín, Kardos-féle sárospataki agyag, füzérradványi (kormoshegyi) kaolín, rátkai gypen bányászott agyag, szegi agyag (Várszéli Testvérek), golopi kaolín (br. Vay Miklós pincéjében), felnémeti agyag, mátradereskei agyag, telkibányai agyag (a régi aranybányából) és simai agyag (Draskóczy Béla kútjából).

Ezek közül a Kardos-féle, a szegi, a mátradereskei, a telkibányai és a simai sárgára ég; a felnémeti repedezik szárításnál és égetésnél; a golopi pedig túlsóvány. Marad mint alkalmas a sárospataki I., a radványi és a rátkai. E három nyersanyagot iszapoltam és az iszapolt anyagokkal folytattam az elővizsgálatokat.

Mindhárom anyagból égetési próbasorozatot készítettem. A radványi kaolín már SK 5a-nál porellánszerűen tömörre és áttetszővé ég, a rátkai agyag valamivel magasabb hőmérsékleten tömörödik és nem lesz áttetsző, a sárospataki kaolín pedig még a porellánkemenében égetve is lukacsos marad. Az égetési színe a radványi és a sárospataki kaolinnak még oxidáló kemencében is hófehér lesz; ehhez hasonlóan tiszta színű kaolint tudomásom szerint külföldön sehol sem bányásznak. A rátkai agyag, bár vastartalma kisebb a zettlitzi kaolinnál, mégis szürkév vagy sárgává ég. Oka ennek a titánvas-spinellképződés ($\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$) és az alacsony tömörödési hőmérséklet, mely a spinellképződés mesterséges megakadályozását megnehezíti. Elektromos laboratóriumi kemencében sikerült, 1000° -ig levegőn, azután hidrogén-gázban égetve, a rátkai kaolint fehérré égetni. Lehetséges, hogy kísérletezés után üzemi kemencében is sikerülne ez, de tekintve, hogy két kitűnően fehérre égő kaolín állt már rendelkezésemre, nem foglalkoztam tovább a rátkai kaolinnal porellángyártás szempontjából. Kiválóan alkalmasnak látszik azonban a rátkai kaolín amerikai porellán (ivory ware és vitreous china) gyártására.

Mint kvarcos anyagot a következőket vettem figyelembe: a Zsolnay-féle sárospataki kaolín iszapolási maradékát, a kővágóórsi kvarchomokkővet, a sárospataki Királyhegyen bányászott kvarcitot, az úgynevezett ondi kemény tűzálló liparitkővet és az ondi puha „liparitkővet“.

Mind az öt anyag fehérre ég, kivéve a válogatatlan kővágóórsi homokkővet: a sárgára égő, szennyezett darabokat, melyek az anyagnak körülbelül felét tették ki, kiválogatva, a maradék fehérre égett.

A kvarcfélék kipróbálására és összehasonlítására úgynevezett normálporellánt készítettem 50% zettlitz kaolinból, 25% svéd káli-földpátból és 25% vizsgálandó kvarcból. A liparitköveknél tekintetbe vettem az Al_2O_3 tartalmukat és izzítási veszteségüket; megfelelően több követ tettem a keverékbe.

Keverékek készítéséhez a következő anyagokból használtam fel: a) norvég rózsakvarcból, b) hohenbockai kvarchomokból, c) sárospataki kaolin mosott iszapolási maradékából, d) válogatott kővágóórsi kvarchomokból, e) ondi kemény liparitból, f) ondi puha liparitból.

A kvarcot minden esetben vízzel oly finomságúvá őrltem, hogy a Din 100 as szítán vizsgálva 3% maradékot adott. A földpátot egy tételben, szárazon őrltem kb. ugyanilyen finomságra. A megszáritott és összemért anyagokból, 0,15% Na_2CO_3 -al és 1:1 vízzel öntőpépet készítettem. Megállapítottam, hogy az első négy keverék önthetőségében (viszkozitás és cserépképződés gyorsasága) az öntött tárgyak erősségében (Trockenbiegefestigkeit) és zsugorodásában nincs különbség. Ezzel szemben a másik két keverék gyengébb terhelésre törik, égetési zsugorodása nagyobb. Az e) jelű, kemény liparitból készült keverék rosszul önthető, az f) jelű valamivel jobban önthető az első négyénél.

Az öntőpépen kívül gyúrható keveréket is készítettem és ebből $4 \times 6 \times 0,5$ cm-es lapocskákat formáltam. A lapocskákat porcellánkemencében SK 15-ön kiégettem és égetés után összehasonlítottam fényátbocsátó képességüket. Az a) massa volt a legáttetszőbb, ennek a fényét vettem 100-nak és a többiét erre vonatkoztattam. Mind a két magyar kvarc áttetszőbb porcellánt adott, mint a nálunk sokat használt hohenbockai kvarchomok. A liparitok nagyon rossz, homályos porcellánt adtak, ezért nem is foglalkoztam velük tovább.

A másik négy keverékből 3 mm átmérőjű rudacskákat sajtoltam és izzítás után 6 cm fesz távolsággal, ékekre támasztva, SK 15-ön porcellánkemencében égettem. Égetés után megfigyeltem, hogy a rudacskák mennyivel görbültek be. Különbséget nem észleltem a négyféle rudacska közt.

I. táblázat.

| A keverék jele | Hajlítási szilárd- sága nyersen | Öntött tárgyak zsugorodása | | Áttetsző- ség | Tűzbeni lehajlás | Szín |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|---------------------|-------|
| | | szára- dási | összes SK 15-ig | | | |
| a) | átlag $10,1 \text{ kg/cm}^2$ | 4,0% | 16% | 100 | 5 mm | fehér |
| b) | " | 4,0 | 16 | 65 | " | " |
| c) | " | 4,0 | 16 | 85 | " | " |
| d) | " | 4,0 | 16 | 90 | " | " |
| e) | 5,2 | 3,8 | 18 | 10 | — | " |
| f) | 4,9 | 3,5 | 17 | 10 | — | " |

A négy kvarcból elemzésük alapján porcellánmázat is készíthető, a máz összetétele a SK 10 képletének felelt meg:



Mind a négy máz egyformán, szépen fehérre olvadt. Tégelyben nagy tömegben olvasztva egyformán, zöldes-fehér színű olvadék keletkezett.

E kísérletek után láttam, hogy a kővágóórsi homokkő és a sárospataki homok egyformán alkalmasak a porcellánkészítésre, ezért elhatároztam, hogy kísérleteimhez a sárospataki homokot fogom használni.

Magyar földpátot még nem sikerült találni. A radványi kaolin magas alkálitartalmú és így földpát pótlására alkalmas lehet. Más megfelelő magyar anyagot nem ismerek; a Monokon talált alkalikus kőzet nem ég fehérre. Berlini kísérleteimhez egyrészt az izzított radványi kaolint, másrészt pedig svéd kálföldpátot használtam, melyet később lehet majd magyar anyaggal pótolni.

A porcellánpróbák készítése.

A Din 70-es szitán átszűrt sárospataki kaolin racionális összetételét *Berdel* módszerével a következőnek találtam:

| | |
|--------------|-------|
| agyagos rész | 71% |
| kvarc | 28 |
| földpát | 1 |
| | <hr/> |
| | 100 |

A radványi kaolin nemcsak e három anyagból áll, hanem egy eddig még nem teljesen ismert ásványt is tartalmaz, ezért nincs értelme akár *Berdel*, akár *Kalauner—Mateika* módszerével elemezni. A kémiai elemzés és néhány előkísérlet alapján arra az elhatározásra jutottam, hogy a képletek felállításánál a radványi kaolint egyelőre mint egyedülálló anyagot fogom feltüntetni, mintha egységes ásvány volna; megjegyezve, hogy ömlesztőképessége a porcellánégetés hőfokán olyan, mintha $\frac{2}{3}$ rész földpátból és $\frac{1}{3}$ rész kaolimból állna, alacsonyabb hőmérsékleten pedig aránylag még nagyobb az ömlesztő hatása.

Ezen megfontolások alapján állítottam elő a kísérleti keverékeket. A radványi kaolimból egyedül nem lehet porcellánt készíteni, nagy olvadékonysága, zsugorodása és kövérsége miatt. A sárospataki kaolin pedig soványága miatt nem alkalmas egyedül a porcellánkészítésre, nehezen korongozható és nyersen nagyon törekeny. Tehát keverni kell a két kaolint; a helyes arány megállapítására meghatároztam a két kaolin, valamint 5—5 százalékgig lépcsőzött keverékeik fontosabb tulajdonságait: az önthatóságot, zsugorodást, nyers állapotbani törekenységet és égetés közben való lehajlást. Arra az eredményre jutottam, hogy a jó és rossz tulajdonságok miatt a helyes keverési arány 5 és 15% radványi és 95—85% sárospataki kaolin az elérendő cél szerint módosítandó. Főleg edénygyártás követelményeit vettem figyelembe a következő két kísérleti keverék összeállításánál.

| | |
|--|-------|
| I. Din 70-es szítán szűrt sárospataki | 63,6 |
| iszapolatlan radványi kaolin | 9,7 |
| sárospataki mosott iszapolási maradéka | 7,3 |
| 900 C°-on izzított radványi kaolin | 19,4 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |
| II. szűrt sárospataki kaolin | 67,5 |
| iszapolatlan radványi kaolin | 5,0 |
| sárospataki iszapolási maradék | 9,0 |
| svéd káliföldpát | 18,5 |
| | <hr/> |
| | 100,0 |

Összehasonlításul normálporellánt is készítettem:

| | |
|------------------------|-------|
| III. zettlitzzi kaolin | 50 |
| hohenbockai homok | 25 |
| svéd káliföldpát | 25 |
| | <hr/> |
| | 100 |

E három kísérleti porcellán néhány tulajdonságát összehasonlítottam a Berliner Staatliche Porzellanmanufaktur laboratóriumi porcellánjával (IV.) és egy nagyobb cseh edénygyár keverékével (V.).

A három első keveréknél a homok és a földpát, illetve izzított kaolin őrlési finomsága olyan volt, hogy a Din 70-es szítán 3% maradékot hagyott. 10—10 kg-os próbákat készítettem mindhárom keverékből, mégpedig öntő és korongos keveréket. A korongos keveréket nyolc napig nedves helyen érleltem, azután szabad kézzel, gyakorlott munkással verettem. Az öntőpépekhez összes kísérleteimnél berlini vízvezetéki vizet használtam, erre vonatkozólag állapítottam meg a legalkalmasabb szódamennyiséget. 1 kg szárazanyagra 1 liter vizet vettem, ehhez tettem az I. keveréknél 1,2, a II.-nél 1,3, a III.-nál 1,6, a IV.-nél és az V.-nél 1,5 g vízmentes szódát.

E keverékekkel ugyanazokat a vizsgálatokat végeztem el, mint már a kvarc kipróbálásánál említettem. Ezeken felül még fuchsinpróbát is végeztem a német szabványok szerint. Meghatároztam továbbá 1,5 cm átmérőjű, 12 cm hosszú rudacskákra a porcellán ütésszilárdságát (Schlagbiegefestigkeit) és hirtelen hőváltozásnak való ellentálló képességüket is. Az utóbbi meghatározást úgy végeztem, hogy a 20 C° hőmérsékletű rudak egyik végét 5 cm mélyen hirtelen bemártottam olvasztott fémfürdőbe és egy perc letelte után kiemelttem a rudakat; kihülés után methilalkoholos fuchsinoldattal vizsgáltam, hogy keletkezett-e repedés. A vizsgálatot 300 C°-on kezdtem, a fürdő hőmérsékletét 50°-kint emeltem. Minden hőmérsékleten két-két rudacskát vizsgáltam.* A IV. porcellánnál fordult elő, hogy 500°-on az egyik rúd megrepedt, a másik nem, azért még két rudat vizsgáltam és mint-hogy ezek nem repedtek meg, úgy tekintettem, hogy az 500 C°-t még kibírta a porcellán. Minden rudacskát csak egyszer használtam.

* A táblázatban azt a hőmérsékletet tüntettem fel, melyen mindkét rudacskán épen hogy megrepedt.

II. táblázat.

| Keverék jele | Hajlítási szilárdság nyersen kg/cm ² | Ütési szilárdság égetve cmkg/cm ² | Át- tetsző- ség | Fehér- ség | Az öntőkeverék zsugorodása | | Tűzbeni lehajlás | Hőfok- változás- nak ellentáll |
|-----------------|--|---|-----------------------|---------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|---|
| | | | | | száradási | összes | | |
| I. | 12 | 1,8 | 170 | kitünő | 3,5 ⁰ /o | 16 ⁰ /o | 6,5 mm | 500 C ⁰ |
| II. | 15 | 1,9 | 200 | kitünő | 3,5 | 17 | 5,5 | 500 |
| III. | 10 | 1,5 | 65 | kissé sárgás | 3,4 | 16 | 5,0 | 350 |
| IV. | 6 | 2,1 | 50 | sárgás | 3,1 | 15 | 4,0 | 550 |
| V. | 9 | 1,8 | 60 | kissé sárgás | 3,3 | 16 | 4,5 | 400 |

Az összes vizsgálatot mázolatlan porcellánon végeztem. A fuchsin-próbát mindegyik próba kiállotta.

A keverékek korongozhatóságát nem állapítottam meg, mert ezt kis próbákön legfeljebb becsülni lehet. A rhiolit kaolinból készült keverékek képlékenyséjük mellett puhák is, úgyhogy esetleg sikerülni fog önműködő tányérkorongozógépen is a korongozásuk.

Az égetőtokok gyártásánál említett okokból a II. sz. keveréket SK 12-re is elkészítettem, olymódon, hogy földpáttartalmát a kvarc-tartalom rovására növeltem. Az ötféle kísérleti keverék közül, melyet így készítettem, a következő volt a legjobb SK 12-n:

| | |
|--------------------------|-------------|
| szűrt sárospataki kaolin | 67,5 |
| sárospataki homok | 6,0 |
| nyers radványi kaolin | 5,0 |
| svéd káliföldpát | 21,5 |
| | <hr/> 100,0 |

A próbákat 6 m³-es kísérleti kemencében égettem.

Lágyporcellán készítésére is végeztem kísérletet. A kísérletek részletes leírását a lágyporcellán csekély jelentősége miatt mellőzőm. SK 9-re a következő összetételű porcellán volt a legjobb:

| | |
|------------------------------------|-------------|
| Din 70-es szitán szűrt sárospataki | 22,0 |
| iszapolt radványi kaolin | 39,2 |
| válogatott kővágóőrsi homokkő | 38,8 |
| | <hr/> 100,0 |

A porcellánnak nagy volt a zsugorodása, de megmunkálhatósága jó. A porcellán szépsége, fehérsége és áttetszősége felülmúlja az angol csontporcellánt. A próbák mázolására Seger porcellánmázát használtam.

Tűzálló tokgyártás.

A porcellángyártásnak igen fontos nyersanyaga az égetőtokok gyártására használt tűzálló agyag is, melyből kedvező esetben kb. ugyanannyit fogyaszt a porcellángyár, mint kaolinból, némely gyár

azonban kétszer-háromszor ennyit, mert tokjai nem állják ki az általános hatszori égetést, hanem két-három égetés után tönkremennek.

Erre a célra a következő tűzállónak mondott anyagokat vizsgáltam meg: pettényi agyag, csákberényi agyag, szegi agyag, felnémeti agyag, tűzálló kemény liparitkő Ondról, tűzálló kemény liparitkő Monokról, tűzálló puha liparitkő Ondról és Zsolnay-féle sárospataki kaolin.

Ezek közül a szegi és a felnémeti agyag tokkészítésre nem alkalmas, mert repedezik. Az úgynevezett kemény liparitkő (Ond) nem tűzálló, a puha liparitkő sem eléggé tűzálló. A csákberényi agyagnak csak kis mintáját láttam, az nem volt eléggé tűzálló, lehetséges azonban, hogy a bánya más rétegében jobb agyag van.

Maradt a pettényi agyag és a sárospataki kaolin. Az utóbbit természetesen kár volna tiszta állapotban tokkészítésre használni, de a kissé szennyezett, vaseres minőség megfelelő volna erre a célra. Ebből a minőségből többszáz vagon fekszik a bánya hányóján és még nagyobb mennyiség termelhető ki nem nagy költséggel a bányából. A kísérlet céljára a tiszta kaolint használtam. A nyers kaolint vízzel őrltem és azután Din 50-es szitán szűrtem át, a szüredéket víztelelítetttem.

Az agyagok tűzbeni lágyulását a Din 1064 előírása szerint határoztam meg (Druckfeuerfestigkeit). A sárospataki kaolint 4% vízzel megnedvesítettem és 30 atm. nyomással sajtoltam 5 cm magas és 5 cm átmérőjű hengerré, melyet SK 15-ön égettem. A pettényi agyag egyrészét SK 15-ön égettem, azután kalapáccsal megtörtem, a 2 mm-nél nagyobb és a 0,5 mm-nél kisebb szilánkokat szitálással eltávolítottam. A megmaradt samottot nyers agyaggal 1:1 arányban kevertem, 3% vízzel megnedvesítettem, ugyanúgy sajtoltam és égettem, mint a sárospataki kaolint:

A pettényi agyag 1280 C°-on kezdett lágyulni, a lágyulás 1530 C°-on volt teljes. A sárospataki kaolin lágyulásának kezdete 1410 C°, vége 1570 C°-on volt. A sárospataki kaolin egyedül nem alkalmas a tokkészítésre nagy kvarttartalma miatt, a pettényi agyag pedig legfeljebb SK 12-ig alkalmas korai lágyulása miatt. A pettényi agyag SK 9-en, redukálva égetve már kevesebb, mint 1% porozitású (vízfeltevő képesség), ezért likacsainak nyitvatartására és tűzállóságának növelésére 40 rész pettényi agyaghoz 12 rész sárospataki kaolint kevertem, mint kötőanyagot 3 rész „Wildsteiner Blauton“-t is adtam hozzá. E keverék egy részét samottá égettem, a samottot megtörtem, a port és a durva részeket kiszitáltam, a 0,5—2 mm-es szilánkokat használtam fel a következő keverék elkészítésére:

| | |
|---------------------|-------|
| pettényi agyag | 40 |
| sárospataki, szűrve | 12 |
| Wildsteiner Blauton | 3 |
| samott | 45 |
| | <hr/> |
| | 100 |

A kicsinybeni próba jól sikerült: a belőle készült lécs, terheléssel SK 12-n égetve kevésbé hajlott be, mint a Staatliche Porzellanmanufaktur üzemi masszája ugyanilyen terheléssel SK 15-ön égetve.

A hirtelen lehűtésnek a pettényi masszából készült léccsekély krisztobalit tartalmánál fogva sokkal jobban ellentállt, mint az összehasonlításhoz használt üzemi massa. Végleges véleményyt itt is csak néhány száz tok gyártása és összehasonlítása után lehet majd mondani.

E tokkészítési kísérletek után leszállítottam a kísérleti porcellán égetését SK 12-re. Lehetséges ugyan, hogy gondos válogatással és a bányászat állandó laboratóriumi ellenőrzésével sikerülne Pettényen még tűzállóbb agyagot is termelni, viszont a radványi kaolinnal készült porcellán minden hátrány nélkül égethető SK 12-n. Az alacsonyabb égetés gazdagabb mázalatti és tartósabb mázfeletti festést tesz lehetővé.

Alkalmasnak talált nyersanyagok előfordulása.

Alkalmasnak a sárospataki rhiolit-kaolint, a Kormoshegyen bányászott füzérradványi rhiolit-kaolint, a kővágóórsi kvarchomokkővet és a pettényi tűzálló agyagot találtam.

A sárospataki kaolint a Megyerhegy oldalában bányásszák földalatti tárnákban. A kaolin elsődleges helyen, rhiolit kőzetben fészkek és erek alakjában fordul elő. Felszálló vulkáni vizek kaolinosították a kőzetet. A kaolinban levő nagy kvarcsemek arra mutatnak, hogy a rhiolitláva kristályosodása már a mélységben, az erupció előtt megindult. A jelenleg művelt fészkekben csak mintegy 300 vagón elsőrendű kaolin van, de a szomszédos területeken több helyen van ugyanilyen minőségű kaolin-kibukkanás. A tokkészítésre való szennyezett kaolin mennyiségét nem becsültem meg, de ebből több van, mint a tiszta kaolinból.

A Din 50—60-nak megfelelő szitán nagyiparilag szűrt sárospataki kaolin átlagmintájának kémiai elemzése:

| | |
|--------------------------------|-------|
| nedvesség | 0,35 |
| izzítási veszteség | 8,58 |
| SiO ₂ | 65,69 |
| Al ₂ O ₃ | 23,41 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,19 |
| TiO ₂ | 0,11 |
| CaO | 0,28 |
| MgO | 0,81 |
| KNaO | 0,28 |
| SO ₃ | 0,22 |
| | <hr/> |
| | 99,92 |

Racionális elemzése Berdel módszerével:

| | |
|--------------|-------|
| agyagos rész | 65 |
| földpát | 2 |
| kvarc | 33 |
| | <hr/> |
| | 100 |

Maradék a Din 100-as szitán: 12%.

A sárospataki kaolin iszapolási maradékának kémiai elemzése:

| | |
|--------------------------------|-------|
| nedvesség | 0,20 |
| izzítási veszteség | 2,50 |
| SiO ₂ | 89,28 |
| Al ₂ O ₃ | 7,26 |
| CaO | nyom |
| MgO | nyom |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 |
| TiO ₂ | 0,06 |
| KNaO | 0,49 |
| | <hr/> |
| | 99,91 |

A porcellángyártásra szánt kaolint előáprítás után vízzel kell rövid ideig őrölni, azután a durva homokot és közettörmeléket leszűrni: a szüredéket oly finomságig iszapolni, hogy csak a 90 μ -nál kisebb kvarcsemek maradjanak a kaolinban. Az így iszapolt kaolin a nyers kaolinnak körülbelül felét teszi. Az iszapolási maradék mosás után alkalmas porcellán és porcellánmáz gyártásra. A durva törmelék köedénygyártásra alkalmas kvarc; így a sárospataki kaolin iszapolásánál nem keletkezik értéktelen hulladék.

A tokgyártásra szánt kaolint is vízzel kell őrölni, azután Din 50-es szitának megfelelő szitán átszűrni, a szüredéket vízteleníteni.

A füzérradványi kaolint a Magyar Bányaművelő Kft. bányássza. A látható készlet mintegy 1000 vagonra becsülhető. Az előfordulás hasonlít a sárospatakihoz, de durva kvarcsemek, legalább is a felső rétegben nincsenek. Itt is felszálló vizek okozták a kaolinosodást. Azt, hogy mi okozta, hogy ilyen sajátságos kaolin keletkezett, még nem tudom. Az anyag sajátságos röntgendiagrammja is megfejtetlen még.

A kormoshegyi új tárna felső szintjéből származó minta kémiai elemzése:

| | |
|--------------------------------|-------|
| nedvesség | 2,74 |
| izzítási veszteség | 5,52 |
| SiO ₂ | 52,42 |
| Al ₂ O ₃ | 28,25 |
| CaO | 0,65 |
| MgO | 2,47 |
| K ₂ O | 6,62 |
| Na ₂ O | 0,30 |
| TiO ₂ | 0,07 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,15 |
| SO ₃ | — |
| | <hr/> |
| | 99,19 |

Ha a radványi kaolint, mint a II. jelű kísérleti keverékben tettem, csak kis mennyiségben akarjuk használni, akkor semmiféle előkészítést nem igényel: előáprítás után közvetlenül a dobra adható. Ha az I. keverék típusát akarjuk gyártani, akkor sem kell iszapolni, de a bányászat állandó laboratóriumi ellenőrzése és az összetételben való ingadozások kiegyenlítése elkerülhetetlen. Lágyporcellángyártás céljaira pedig iszapolni kellene a kaolint.

A kővágóórsi homokkőről Lóczy Lajos „A Balaton környékének geológiai adatai” című munkájának 380—383. oldalán (1913.) olvashatunk. Megállapítása szerint a homokkő alsó pontuszi (pannoniai) homoktűzásokból keletkezett.

A kvarchomokkő a kővágóórsi „Kőtengerben” nagy tömbök alakjában fordul elő. A köveknek kb. $\frac{1}{4}$ része használható porcellángyártásra. Ebből a minőségből 5—10 ezer vagonra becsülöm a készletet. A homokkő könnyen őrlhető. Előégetés nélkül gránitpofás kőzúzóval őrlhető. Égetés után oly laza lesz, hogy a görgőjárat megőrli.

A pettényi agyag nyersen, közvetlenül használható égetőtokok gyártására.

* * *

A következő időre tervezem a valamivel nagyobbani, néhány 100 kg-os próbák készítését, melyeknek célja az előbb említett hibák kiküszöbölésén kívül a korongozhatóság megítélése, továbbá a fontosabb mechanikai és elektromos tulajdonságok megállapítása lesz.

Szén hidrogénezése különböző oldószerek jelenlétében.¹

Bognár Aurél-tól.

Érk. 1936. IX. 22.

Régebben közölt² kísérleteimnél megállapítottam, hogy a széntartalmú anyagoknak olajokká való átalakítása hidrogénezéssel oldószer jelenlétében sokkal kedvezőbb, mintha a széntartalmú anyagokat egyedül hidrogéneztem.

A kimutatott kedvező oldószerhatás következtében olyan irányban folytattam a kísérleteket, hogy megállapíthassam: miképpen befolyásolja ugyanazon oldószer különböző mennyisége és különböző kémiai összetételű oldószerek azonos mennyiségei a szén hidrogénezését.

A kísérleteket a már ismertetett készülékkel végeztem és a különböző oldószerekkel elérhető hatás megvizsgálására a széntartalmú anyagoknál már használt oldószereket alkalmaztam.

Az 1. táblázat tartalmazza 200 g szénnel, 300 cm³ oldószer és 100 cm³ oldószermennyiség jelenlétében végzett hidrogénezések összehasonlító adatait. A táblázat egyúttal a krezol és az olaj okozta feltárási különbségek összehasonlítására is ad alkalmat.

A táblázat adatai szerint a 100 cm³-nyi oldószermennyiség alkalmazásának több előnyét is látjuk. A kevesebb oldószer következtében a katalizátortér csökkenthető, vagyis ugyanolyan nagyságú tér és széntartalom mellett a hidrogén mennyisége lesz nagyobb. 300 cm³ oldószer alkalmazásakor a krezollal végzett kísérletnél tiszta szénre jut 0,595 lit/g, 100 cm³ krezol esetében pedig 0,871 lit/g hidrogén. Az 1 g-ra eső több hidrogén tehát ellensúlyozza a feltárást elősegítő oldószer hiányát.

¹ Dolgozat a Műegyetem kémiai technológiai laboratóriumából.

² M. Ch. F. 42. 37.

1. táblázat.

| cm ³ | Krezol | | Gázolaj | |
|-----------------------------|--------|-------|---------|-------|
| | 300 | 100 | 300 | 100 |
| Olaj g | 338 | 170 | 290 | 134 |
| Víz g | 62 | 44 | 38 | 40 |
| Maradék g | 28 | 22 | 32 | 32 |
| CO ₂ g | 11,4 | 15,6 | 22,6 | 22,2 |
| CH ₄ g | 20,3 | 28,8 | 74,6 | 53,4 |
| Szénszám | 1,7 | 1,8 | 1,9 | 1,9 |
| Fogyott hidrogén l | 139,7 | 113,1 | 108,2 | 99,8 |
| Fogyott hidrogén g | 12,5 | 10,2 | 9,7 | 8,9 |
| Olaj fajsúlya | 0,968 | 0,995 | 0,906 | 0,943 |
| <i>Desztilláció.</i> | | | | |
| 180°-ig forr térf. ‰ | 30,7 | 30,3 | 35,0 | 31,0 |
| 220 " " | 80,6 | 73,4 | 46,0 | 43,0 |
| 350 " " | 91,7 | 86,6 | 87,0 | 82,0 |
| Szurok | 8,3 | 13,4 | 13,0 | 18,0 |

300 cm³ krezol jelenlétében végzett szén hidrogénezésekor a krezol 50%-a átalakult, kerekén 155 g oldószerveszteség volt. A 100 cm³ krezol alkalmazásával végzett hidrogénezés 60%-os krezol átalakulása ellenére is csak 62 g a veszteség, tehát a kevesebb oldószer alkalmazásával 93 g krezolmegtakarítást értünk el.

A hidrogénfogyasztás csökkent, ami a relatív nagyobb szuroktartalom ellenére sem a szén rosszabb hidrogéneződésének rovására, hanem a kevesebb oldószerátalakulás javára kell írni. A szurok viszonylagos térfogat %-ából a keletkezett összes szurkot (összes olaj × szurok %) számításba véve, a következő eredményt kaptam: 300 cm³ krezol alkalmazásánál keletkezett 28,9 cm³, 100 cm³-nél pedig 22,9 cm³, olajnál 41,6 cm³, illetve 25,6 cm³ szurok. (A desztilláció térfogat %-ban megadott értékei miatt a szurkot is köbcentiméterekben kapjuk.) A látszólag rosszabb szuroktartalom tehát az oldószer által kevésbé felhígított termék következtében, ugyanolyan fajsúlyt feltételezve, abszolút mennyiségben csökkent.

100 cm³ krezol alkalmazásánál, a 300 cm³-es kísérlethez viszonyítva, kissé kedvezőtlen átalakulást egyedül a keletkezett gázok súlymennyiségében találunk. A metánmennyiség növekedése főképen a szénszám változásának következménye, mert térfogatban az eltérés nem számottevő. Gázolajnál a metánmennyiség csökkenését a kevesebb elbomlott oldószernek lehet tulajdonítani. A fajsúlynövekedés a nagyobb, relatív szuroktartalomnak az eredménye.

Az olaj jelenlétében végzett kísérleteknél keletkezett szuroknak meghatároztam szén- és hidrogéntartalmát:

| cm ³ gázolaj | 300 | 100 |
|----------------------------------|-------|-------|
| Szurok C tartalma ‰ | 90,75 | 91,47 |
| Szurok H ₂ tartalma ‰ | 7,63 | 6,66 |

Az eredmények között való eltérés valószínűleg a több gázolajmaradék nagyobb hidrogéntartalmának következménye. (A gázolaj 20%-a 350° felett forr.)

A kevesebb, de elégséges oldószer mennyiség alkalmazásának előnye tehát nagy oldószer megtakarítás és kisebb hidrogénfogyasztás mellett is tökéletesebb hidrogéneződés.

A 100 cm³ oldószer jelenlétében kimutatott eredményesebb fel-tárás után a további kísérleteket csak ilyen oldószer mennyiségekkel végeztem. A krezol és gázolajon kívül egy alacsonyabb forrási határok közé eső, vegyes bázisú romániai petróleumterméket, azonkívül a szén ismert oldószereit, benzolt, pyridint, anilint, tetrahidronaftalint és dekahidronaftalint alkalmaztam.

A petróleum, tetralin, dekalin és anilin technikai termékek voltak, azért ezeknek részletesebb vizsgálati adatait a 2. táblázatban közlöm. Az ezenkívül használt benzol „purum“, a pyridin pedig Merck-féle készítmény volt. A benzol fajsúlya 0,877, a pyridiné 0,986. A fajsúlyokat úgy itt, mint a hidrogénezett termékeknel Mohr-Westphal mérleggel határoztam meg.

2. táblázat.

| | Petróleum | Tetralin | Dekalin | Anilin |
|------------------------------------|-----------|----------|---------|--------|
| Fajsúly | 0,793 | 0,984 | 0,885 | 1,023 |
| Víztartalom % | 0,0 | 0,3 | 0,1 | 0,5 |
| <i>Desztilláció kezdődik C°-on</i> | 170° | 185 | 179 | — |
| 175°-ig forr | 5,0 | — | — | 8,0 |
| 180 " | 19,0 | — | 5,0 | 96,0 |
| 185 " | 34,0 | — | 67,0 | 98,0 |
| 190 " | 50,0 | 1,0 | 90,0 | — |
| 195 " | 62,0 | 8,0 | 96,0 | — |
| 200 " | 72,0 | 11,0 | 98,0 | — |
| 205 " | 78,0 | 62,0 | — | — |
| 210 " | 84,0 | 81,0 | — | — |
| 215 " | 89,0 | 86,0 | — | — |
| 220 " | 93,0 | 90,0 | — | — |
| 225 " | 95,0 | 92,0 | — | — |
| 230 " | 98,0 | 94,0 | — | — |
| 235 " | — | 97,0 | — | — |
| 240 " | — | 98,0 | — | — |

A kísérleteket forgó autoklávban, 200 g szénnel, 2% MoO₃ és 100 cm³ oldószer hozzáadással végeztem. A hidrogén kezdeti nyomása itt is 80 atmoszféra, a végső hőmérséklet 460° volt. A kísérleti eredményeket a 3. táblázat foglalja össze.

A hidrogén mennyisége a 200 cm³ reakciótér-növekedés, illetve oldószer mennyiség-csökkenés következtében a 300 cm³-es oldószer-mennyiség alkalmazásakor végzett kísérletekhez viszonyítva itt is nagyobb. A bemért hidrogén 230 liter körül van, a 300 cm³-es kísérletek 217 liter körüli mennyiségével szemben. Egy gramm szénre számítva a hidrogénmennyiséget, a 300 cm³, illetve 100 cm³ oldószer alkalmazása esetében a csökkentett oldószertérfogat következtében a hidrogén mennyisége 1,66-szoros, a bemért oldószer súlyától függő kis ingadozással.

3. táblázat.

| | Petróleum | Benzol | Pyridin | Anilin | Tetralin | Dekalin |
|--------------------------|-----------|--------|---------|--------|----------|---------|
| Olaj g | 128 | 151 | 124 | 162 | 176 | 159 |
| Víz g | 32 | 38 | 45 | 45 | 35 | 35 |
| Maradék g | 30 | 22 | 42 | 22 | 22 | 22 |
| CO ₂ g | 22,9 | 22,4 | 2,7 | 5,6 | 15,1 | 16,4 |
| CH ₄ g | 46,2 | 25,0 | 58,9 | 32,1 | 25,7 | 26,0 |
| Szénszám | 2,1 | 1,9 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 1,9 |
| Olaj fajsúlya | 0,920 | 0,946 | 0,995 | 0,995 | 0,982 | 0,944 |
| Fogyott H ₂ l | 105,6 | 96,9 | 155,8 | 131,0 | 107,5 | 101,3 |
| Fogyott H ₂ g | 9,4 | 8,2 | 13,8 | 11,7 | 9,6 | 9,0 |

Desztilláció térf. %

| | | | | | | |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| 180°-ig forr | 36,0 | 48,0 | 41,0 | 22,5 | 10,5 | 18,0 |
| 220 „ | 59,0 | 63,0 | 49,5 | 66,2 | 58,0 | 64,0 |
| 350 „ | 80,0 | 80,0 | 74,6 | 84,3 | 82,0 | 80,0 |
| Szurok | 20,0 | 20,0 | 25,4 | 15,7 | 18,0 | 20,0 |

A szén hamujának és a hozzáadott katalizátornak összes súlya 22 gramm. A maradék, petróleummal és pyridinnel végzett kísérleteket kivéve, mindenütt egyenlő az anorganikus részek mennyiségével. Széntartalmú szilárd maradék tehát csak a petróleummal és a pyridinnel végzett kísérletek feltárási maradékaiban található.

A pyridinnel végzett kísérleteknél megfigyeltem, hogy a pyridin a szénporhoz való hozzákeveréskor a többi oldószertől eltérő magatartást tanúsított. Nem a szokásos pépszerű szuszpenzió keletkezett, hanem folyadékra nem tartalmazó, daraszerű termék. A szén elnyelte az összes pyridint. Az irodalomban a pyridinnek ezt a hatását a szén kolloid szerkezetének megváltozásával magyarázzák.

A pyridin a szén egyik legjobb oldószere, meglepő tehát, hogy a feltárodást az összes felsorolt oldószerek közül mégis a legkevésbé segíti elő. A széntartalmú maradék 20 g, míg petróleumnál csak 8, gázolajnál pedig 10 g benzolban oldhatatlan rész. Ez a hatás nem tulajdonítható a pyridinből hidrogénezéskor keletkezett ammonia katalizátort mérgező hatásának, mert NH₃ képződés az anilinnál ugyancsak kimutatható volt.

A legjobban alátámasztott feltevés az, hogy a hidrogénezés azért nem tökéletes, mert a pyridin nagyarányú elbomlása következtében a szénnek oldószere jelenléte nélkül kellett hidrogéneződnie. A végtermékben csak 21,6% változatlan pyridint találtam sósavas kioldással.

A szilárd maradékon kívül az olajos rész kis súlya, a gázalakú szénhidrogének nagy mennyisége szintén a pyridin kedvezőtlen hatásáról tanuskodik. Ezek mellett a nagy hidrogénfogyasztás és a viszonylagosan nagy szuroktartalom tűnik ki a táblázat többi adatai közül. Minőségi sorrendben még a 100 cm³ gázolaj jelenlétében végzett hidrogénezés nagyon rossz értékeit is felülmulják a pyridin adatai. A gázban kimutatható széndioxid azért olyan kevés, mert a pyridin bomlásakor keletkezett ammoniával vízben oldódó ammoniumkarbo-

nátot és ammoniumhidrokarbonátot képezett. Kristályos lerakódás alakjában az autokláv falán is találtam ammoniumsókat. A víznél látható súlyszaporulat a vízben oldódó ammoniumvegyületeknek köszönhető. A gáz, a többi kísérletek gázától anilint kivéve, abban tér el, hogy nagy a nitrogéntartalma.

A *petróleummal* végzett kísérletek eredményei nagyon hasonlítanak a gázolajjal végrehajtott hidrogénezés adataihoz. Az olajmennyiség aránylag kevés, a metán és a széndioxid sok, 8 g a feltáratlan széntartalma maradék. A petróleum és a gázolaj jelenlétében végzett feltárások között levő különbség, az oldószeres forráspontkülönbségén kívül valószínűleg abból származik még, hogy míg a kaliforniai gázolaj főként csak paraffin szénhidrogéneket tartalmaz, addig a romániai nyersolajból származó petróleumból 14,6% aromás szénhidrogént is sikerült kimutatni.

Benzolt használva sok széndioxid keletkezett, kevés a metán és az összes kísérletek közül legalacsonyabb a hidrogénfogyasztás.

Az *anilinnal* végzett kísérleteknél, a pyridinhez hasonlóan, nagy a víz súlymennyisége és kevés a gázban kimutatható széndioxid. Jó az olaj kitermelése, legkisebb a relatív szuroktartalom.

Legtöbb olaj a *tetralinos* feltárással képződik a szénből. Nagyon kedvező a metán és a széndioxidmennyiségek eloszlása. Szurok is aránylag kevés képződik.

Dekalin is jó feltárási eredményeket ad, minden érték a kapott szélső határok közé esik. Nagy a hasonlóság a benzol jelenlétében végzett feltárás eredményeihez, csak a keletkezett széndioxidmennyiségben és a hidrogénfogyasztásban van nagyobb eltérés. Az oldószerként alkalmazott benzollal és dekalinnal előidézett feltárási különbség csupán a különböző forráspont és a kissé más oldóhatásban mutatkozhat.

A feltárás részleteire és az oldószeres hatására a 3. táblázatban összefoglalt kísérleti eredmények még nem tartalmaznak teljesen áttekinthető adatokat. A helyes megítélés nehéz, tekintve, hogy nemcsak egyes értékek összehasonlításáról van szó, hanem több kísérleti eredményt kell pontossági sorrend szerint mérlegelni. Legfontosabb adat a feltáratlanul maradt szénmennyiség, a keletkezett olaj és a szuroktartalom.

A 3. táblázatban szereplő olaj adataiból, mivel a bemért oldószer-mennyiségek súlya különböző volt, nem tudunk közvetlenül a szénből keletkezett olajmennyiségre következtetni. A hidrogénezés folyamán az oldószer egy része gázzá is alakult. Az az oldószer felel meg a feltárás követelményeinek legjobban, amelyik a hidrogénezés folyamán a legkevésbé változik meg.

Ha a keletkezett összes folyós termékből levonjuk az eredetileg bemért oldószer-mennyiséget, úgy a különbség csak abban az esetben egyezne a szénből keletkezett folyós termékkel, ha a szénhez kevert oldószer nem hidrogéneződött volna. A szén olajhozama azonban ennél jobb, mert az így kapott különbségekben az a veszteség is befigyeltatik, amely az oldószer hidrogénezésekor gázzá alakult. Tisztán csak a szénből keletkezett olajmennyiséget úgy kaphatnók meg, ha az oldószer magában, a szénnel végzett kísérletekhez hasonló

körülmények között hidrogéneznők és a két kísérlet adatainak összehasonlításával nemcsak a szénből keletkezett termék mennyiségét számíthatnók ki, hanem a minőségéről is tájékozódhatnánk.

Krezollal és anilinnal végeztem ilyenirányú kísérleteket. A parciális hidrogénmennyiségek megegyezésére bemértém a tiszta szén + oldószermennyiségnek megfelelő krezolt vagy anilint, hozzáadtam a szénben levő éghető kénnel közel egyenlő 6,0 g ként és 2% MoO_3 -t, majd 80 atmoszféra kiindulási nyomással 460°-ra hevítettem a reakciókeveréket.

Az anilinnal végzett kísérlet termékének desztillációgörbéjét összehasonlítva a szén és anilin hidrogénezésekor keletkezett termék desztillációs adataival, rögtön látható, hogy az eredmények nem kielégítőek.

4. táblázat.

| | Szén + anilin | Anilin |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| Desztilláció kezdődik C°-on | 75 | 50 |
| 70°-ig forr térf. % | — | 7,0 (1,3) |
| 80 " | 1,2 | 21,0 (7,0) |
| 90 " | 4,5 | 35,0 (11,7) |
| 100 " | 6,0 | 39,0 (13,0) |
| 150 " | 11,0 | 45,0 (15,0) |
| 200 " | 60,0 | 96,0 (32,0) |

A szénnel végzett kísérletek termékéből az anilinra eső résznek (az anilinnal végzett kísérlet megfelelő bemérése révén) egyenlőnek kellene lenni az anilinnál kapott desztillációs értékek $\frac{1}{3}$ részével. Ha a szénből is keletkezett ugyanolyan hidrogéneződési termék, akkor a szén + anilin kísérletnél kapott olajmennyiségnek nagyobbnak kellene lenni az anilinnál kapott értékek $\frac{1}{3}$ részénél. A 4. táblázatból látható, hogy az így számított értékek éppen ellenkező irányú eltérést mutatnak, mint amilyent várhatnánk, tehát az oldószer egyedül való hidrogénezéséből nem következtethetünk arra, hogy az a szén jelenlétében hogyan hidrogéneződött.

A krezol és a krezol + szénnel végzett kísérletek eredményeiből ugyanerre a következtetésre jutottam.

Ezek a kísérletek bizonyosságot szolgáltatnak amellet is, hogy a hidrogénezés lefolyására milyen egészen csekély körülmények már hatást gyakorolnak, azonkívül, hogy a reakciók mennyire bonyolultak és milyen nehezen közelíthetők csak meg.

Az 5. táblázat összefoglalja az összes 100 cm³ oldószer jelenlétében és a szénnel oldószer nélkül végzett kísérleteknek a feltárás minőségének megállapítására legalkalmasabb adatait.

A feltárásra kedvező oldószerek, krezol, tetralin, dekalin alkalmazása esetén még akkor is több olajat kapunk, mint a szén egyedül való hidrogénezésekor, ha a végtermékből levonjuk a hidrogénezés előtt hozzáadott olaj súlyát. Az 5. táblázat első rovata az összes keletkezett folyadékból a bemért oldószermennyiség levonása után fennmaradó olajmennyiséget tünteti fel.

5. táblázat.

| | Összes olaj — oldószer g | Széntart. maradék g | CO ₂ g | Szurok g | Szurok H ₂ tart. ‰ |
|--------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|-------------|----------------------------------|
| Tetralin | 78 | 0 | 15,1 | 32,2 | 7,01 |
| Krezol | 67 | 0 | 15,6 | 22,9 | 6,95 |
| Dekalin | 70 | 0 | 16,4 | 33,8 | 6,89 |
| Anilin | 60 | 0 | 5,6 | 25,6 | 6,92 |
| Benzol | 63 | 0 | 22,4 | 32,0 | 6,47 |
| Szén egyedül | 63 | 26 | 17,4 | — | — |
| Petróleum | 49 | 8 | 22,9 | 27,8 | 6,78 |
| Gázolaj | 42 | 10 | 22,2 | 25,6 | 6,66 |
| Pyridin | 26 | 20 | 2,7 | 31,6 | 6,40 |

A feltárássra kedvező oldószereknél kevés a gázban levő széndioxid, nincs feltáratlan széntartalmú maradék és a szurok hidrogéntartalma aránylag magas. A kapott olajtöbbség nedvesség- és hamu-mentes szénre számítva 47,5‰ és 40,8‰ közt változik. A veszteség a kén-, nitrogén- és oxigéntartalom eltávozásából származik, amihez hozzájárul a szénből keletkezett gáz és a gázzá alakult oldószermennyiség. Ha az olajat csak a szén karboniumtartalmára vonatkoztatjuk, akkor a kitermelés 61,6—51,7‰.

A három első oldószer között a tetralin, krezol, dekalin minőségi sorrendet kell megállapítani a dekalinnál keletkezett nagyobb szuroktartalom miatt. Ezt a sorrendet igazolja a széndioxid mennyisége és a szurok hidrogéntartalma is. A keletkezett olajmennyiség szerint a további sorrend benzol, anilin lenne, de a szurokmennyiség és ennek hidrogéntartalma az anilin, benzol sorrendet teszi indokolttá.

A szén hidrogénezését legkevésbé a petroleum, gázolaj és pyridin segítik elő. Míg az eddig tárgyalt oldószerekkel a feltárást tökéletes volt, amennyiben szilárd széntartalmú maradékot nem hagytak vissza és a feltárást minőségére nézve a sorrendet csak az olaj, szurok és a gázmennyiségek között lévő különbségekből állapíthattam meg, addig ezeknél már benzolban oldhatatlan széntartalmú maradékot is találtam, a bemért oldószereken felül keletkezett olajmennyiség pedig olyan csekély, hogy a szénnek egyedül való hidrogénezésekor keletkezett mennyiséget sem éri el.

A kísérleti eredményekből tehát kitűnik, hogy oldószerek jelenléte a széntartalmú anyagok hidrogéneződését nagyon befolyásolja, a feltárást minősége pedig ugyanazon feltárandó anyagnál az alkalmazott oldószer anyagi minőségétől függ.

Druckhydrierung einer Kohle in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel.

Als Fortsetzung der früher mitgeteilten Versuche (diese Zschr. 42. 37) wurde dieselbe Eozen-Kohle in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel hydriert. Es ergab sich, dass diejenigen Lösungsmittel vorteilhaft wirken, welche selbst nicht hydriert werden. Entstehen aus einem Lösungsmittel während der Hydrierung Gase oder niedrig siedende Flüssigkeiten, so sind die Ergebnisse schlecht, da die zur Hydrierung nötige flüssige Phase fehlt. Viel Lösungsmittel anzuwenden ist nicht angezeigt, da hiedurch der Wasserstoffverbrauch unnötig gross wird. Auf Grund der Versuche wurde festgestellt, dass die Wirksamkeit der angewandten Lösungsmittel nach folgender Reihenfolge abnimmt: Tetralin, Kresol, Dekalin, Anilin, Benzol, Petroleum (Rumänien), Gasöl (Kalifornien), Pyridin. A. Bognár.

Az isomer nitranilinek reakciója hidrogénperoxiddal sósavas oldatban.*

Garzuly-Janke R.-től.

Érk. 1936. IX. 22.

Az aromás aminek oxidációját behatóan az anilinen tanulmányozták. *Bamberger* és iskolája¹ az anilin oxidációs termékeinek egész sorát állította elő remélve, hogy az egyszerűbb oxidációstermékek ismerete a bonyolultabb anilinvegyületek képződési folyamatát érthetővé teszi. Az oxidációs folyamat első terméke a nem állandó anilinoxid legyen, mely az állandó phenylhidroxilaminná alakul át. *Goldschmidt*² egy dehidrációban látja az elsődleges folyamatot; C_6H_5NH- és $C_6H_5N=$ legyenek az első közbenső termékek.

Hasonlóképen behatóan tanulmányozták a három nitranilin oxidációját is. *Bamberger* és *Hübner*³ kénsavas oldatban carsavval oxydálták a három nitranilint, a reakciótermékek: nitronitrosobenzol, dinitrobenzol és dinitroazobenzol. Az első reakcióstermék, *Bamberger*⁴ munkáit alapul véve, egy nitranilinoxid legyen, amely az aminhidrogén-atom könnyű mozgékonyasága folytán nitro-phenylhidroxilaminná alakul át.

Goldschmidt és *Strohmenger*⁵ azt a megfigyelést tették, hogy nitranilin 70 C°-on HOCl-savval nitrophenyldikloramint eredményez.

Ezek a reakcióképes klóraminek a legcsekélyebb hőemelkedésnél klórfelszabadulással a megfelelő dinitroazobenzollá kondenzálódnak. Éteres sósav jelenlétében azonban a klóratomok a benzolgyűrű ortho- vagy para-állású hidrogén-atomjával cserélnek helyet.

Az alábbi munkában sósavas hidrogénperoxyd hatását tanulmányoztam az izomer nitranilinnál.

Ennél a kémiai folyamatnál képződő sárga csapadék többszöri átkristályosítással két alkatrészeire bontható: ezek a nitranilin klórszármazékai és dinitroazobenzol. A kísérleti feltételek változásától függ a termékek mennyiségi összetétele. 30–40 C°-on lefolyó reakciónál majdnem tisztán csak klórnitranilin képződik; ha állni hagyjuk, a 2–3 napon belül képződő sárga csapadék a klórtermékek és dinitroazobenzol keverékéből áll.

*Goldschmidt*⁶ tanulmányait erre a kémiai folyamatra alkalmazva, hipoklorit hatást lehetne feltételezni, habár *Foerster*⁷ szerint a hipoklorit képződésének lehetősége nagyon csekély, miután a szabad HOCl sósavra, vízre és oxigénre esik szét. A reakció folyamán megfigyelhető hipoklorit-szag ethyl-hipoklorit képződését teszi valószínűvé; megerősíti ezt a feltevést az a megfigyelés, hogy hipoklorit és ethyl-

* Dolgozat a bécsi műegyetem biochemiai-technológiai intézetéből.

¹ *Eu. Bamberger*: B. 31, 1500 (1898), 32, 342 (1899), 33, 3600 (1900), 35, 703, 3886 (1902).

² *St. Goldschmidt*: B. 53, 28 (1920).

³ *Eu. Bamberger, R. Hübner*: B. 36, 342 (1903).

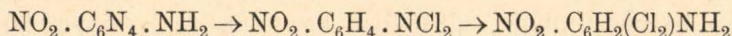
⁴ *Eu. Bamberger, F. Tschirner*: B. 32, 342 (1899).

⁵ *St. Goldschmidt, L. Strohmenger*: B. 55, 2450 (1922).

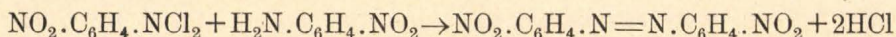
⁶ *St. Goldschmidt*: B. 53, 28 (1920).

⁷ *H. Foerster*: Journal f. prakt. Chem.: 63, 141.

hipoklorit egyforma szagú. Ami a reakció mechanizmusát illeti úgy képzelhetjük, hogy sósavas hidrogénperoxid a nitranilinekre hipoklorithoz hasonlóan hat és először a Goldschmidt-féle kloraminek képződnek; a reakció folyamán képződő magasabb hőmérsékleten a Goldschmidt-féle kloraminek klornitranilinokká alakulnak át.



A második terméknek, a dinitroazobenzolnak képződése a nitrophenyldikloraminnak és a főlegben jelenlévő nitranilinnak kondenzációjára vezethető vissza.



Kísérleti rész:

p-Nitranilin reakciója sósavas hidrogénperoxyddal.

10 g p-nitranilint 100 cm³ alkoholban oldottam. Az oldathoz 10 cm³ HCl (1.16) és 5 cm³ H₂O₂ (80 %) adtam. A reakció bekövetkeztéig melegítettem, aztán, túl heves reakció elkerülése végett, vízzel hűtöttem. A reakció folyamán sárgás csapadék képződik és nagy mennyiségű gáz válik szabaddá. A csapadékot leszűrtem és alkoholból, benzolból és toluolból kristályosítottam át. Az így nyert o-diklór-p-nitranilin apró sárga tűkben kristályosodik, amelyek 191 C°-on olvadnak.

0,1522 g anyag adott: 0,1927 g CO₂; 0,029 g H₂O;

0,2042 g anyag adott: 23,7 cm³ N₂ (17 C°, 745 mm);

0,200 g anyag adott: 0,2756 g AgCl;

A C₆H₄N₂O₂Cl₂ képlet alapján számított értékek:

C = 34,80 %, H = 1,93 %, N = 13,50 %, Cl = 34,20 %;

Kísérletileg talált értékek:

C = 34,55 %, H = 2,10 %, N = 13,39 %, Cl = 34,07 %;

o-Diklór-p-nitranilin ón és sósavval való redukciója o-diklór-p-phenyldiamint eredményez. Kloroformból, alkoholból átkristályosítva, 123 C°-on olvadó, a levegőn barnuló, hosszú fehér tűk.

0,1320 g anyag adott: 18,0 cm³ N₂ (17 C°, 745 mm);

0,1618 g anyag adott: 0,2622 g AgCl;

A C₆H₆N₂Cl₂ képlet alapján számított értékek:

N = 15,80 %, Cl = 40,10 %;

Kísérletileg talált értékek:

N = 15,73 %, Cl = 40,09 %;

Az o-diklór-p-nitranilin átkristályosításánál maradt toluololdatok lepárlása után p-dinitroazobenzol vörös-barna csapadék alakjában marad vissza. Tömény ecetsavból kristályosítottam át. Kármínvörös, selyemfényű tűk, amelyek 222 C°-on olvadnak.

0,2310 g anyag adott: 0,4482 g CO₂, 0,0640 g H₂O;

0,1057 g anyag adott: 18,7 cm³ N₂ (17 C°, 752 mm);

A C₁₂H₈N₄O₄ képlet alapján számított értékek:

C = 52,93 %, H = 2,94 %, N = 20,59 %;

Kísérletileg talált értékek:

C = 52,83 %, H = 3,20 %, N = 20,65 %;

A p-dinitroazobenzolból redukció útján nyert p-phenylendiamint alkoholból kristályosítottam át; szintelen, 140 C°-on olvadó lapocskák.
 0,1099 g anyag adott: 24,30 cm³ N₂ (16 C°, 745 mm).
 A C₆H₈N₂ képlet alapján számított érték: N = 25,90 %;
 Kísérletileg számított érték: N = 25,60 %.

o-Nitranilin reakciója sósavas hidrogenperoxiddal.

Az o-vegyülettel a p-nitranilinnál leírt módon végeztem kísérleteket. A sárga csapadékot tisztítás céljából alkoholból, toluolból és petroléterből kristályosítottam át. A 4, 6 diklór-o-nitranilin sárga tűkben kristályosodik, olvadáspontja 101 C°.

0,1530 g anyag adott: 0,1940 g CO₂, 0,0291 g H₂O;

0,1361 g anyag adott: 16,0 cm³ N₂ (17 C°, 740 mm);

0,1561 g anyag adott: 0,2164 g AgCl;

A C₆H₄N₂O₂Cl₂ képlet alapján számított értékek:

C = 38,4 %, H = 1,95 %, N = 13,50 %, Cl = 34,26 %;

Kísérletileg számított értékek:

C = 34,64 %, H = 2,11 %, N = 13,43 %, Cl = 34,28 %;

A redukció útján előállított 4,6-diklór-o-phenylendiamint alkoholból való átkristályosítás után hosszú, szintelen tűk alakjában nyertem, amelyek 60 C°-on olvadnak.

0,1245 g anyag adott: 17,2 cm³ N₂ (17 C°, 744 mm);

0,2212 g anyag adott: 0,3594 g AgCl;

A C₆H₆N₂Cl₂ képlet alapján számított értékek:

N = 15,8 %, Cl = 40,1 %;

Kísérletileg talált értékek: N = 15,90 %, Cl = 40,09 %.

Az anyalúgból nyert o-dinitroazobenzol ecetsavból, alkoholból és toluolból való átkristályosítás után sárga, 194 C°-on olvadó tűk.

0,1540 g anyag adott: 0,2982 g CO₂, 0,0450 g H₂O;

0,0704 g anyag adott: 12,6 cm³ N₂ (17 C°, 740 mm);

A C₁₂H₈N₄O₄ képlet alapján számított értékek:

C = 52,90 %, H = 2,96 %, N = 20,59 %;

Kísérletileg talált értékek:

C = 52,83 %, H = 3,20 %, N = 20,50 %;

Az o-dinitroazobenzol redukciója útján nyert o-phenylendiamint forró vízből kristályosítottam át; 102 C°-on olvadó, szintelen tűk.

0,1239 g anyag adott: 27,58 cm³ N₂ (16 C°, 744 mm);

A C₆H₈N₂ képlet alapján számított érték: N = 25,92 %.

Kísérletileg talált érték: N = 25,70 %.

m-Nitranilin reakciója sósavas hidrogénperoxiddal.

A p- és o-nitranilinnál leírt eljárást alkalmaztam a m-izomernél is. A bőven kiváló sárga csapadékot alkoholból, toluolból és ligroinból kristályosítottam át. A sárga kristályokban nyert 2, 4, 6-triklór-m-nitranilin 98 C°-on olvad.

0,1325 g anyag adott: 0,1445 g CO₂, 0,0155 g H₂O;

0,1336 g anyag adott: 13,8 cm³ N₂ (17 C°, 744 mm);

0,1437 g anyag adott: 0,2550 g AgCl;

A C₆H₃N₂O₂Cl₃ képlet alapján számított értékek:

C = 29,81 %, H = 1,24 %, N = 11,58 %, Cl = 44,09 %;

Kísérletileg talált értékek:

C = 29,75 %, H = 1,30 %, N = 11,80 %, Cl = 43,97 %;

A m-nitranilinnek az o- és p-izomertől való eltérő viselkedését már *Beilstein* és *Kurbatow*⁸ említik munkájukban.

Az anyalúgból lepárlás után dinitroazobenzol nyerhető. Alkoholból és toluolból átkristályosítva vörös-sárga, 149 C°-on olvadó kristályok.

0,1228 g anyag adott: 0,2386 g CO₂, 0,0356 g H₂O;

0,1112 g anyag adott: 20,1 cm³ N₂ (17 C°, 741 mm);

A C₁₂H₈N₄O₄ képlet alapján számított értékek:

C = 52,90 %, H = 2,96 %, N = 20,60 %;

Kísérletileg talált értékek:

C = 52,98 %, H = 3,18 %, N = 20,70 %;

m-dinitroazobenzol redukciója m-phenylendiaminhoz vezet. A csapadék alkoholból való átkristályosítás után szintelen, 63 C°-on olvadó kristályokat ad.

0,1142 g anyag adott: 25,50 cm³ N₂ (16 C°, 743 mm);

A C₆H₈N₂ képlet alapján számított érték: N = 25,92 %;

Kísérletileg talált érték: N = 25,77 %.

On the Effects of hydrogenperoxyde on the isomer Nitranilines in Hydrochloric Solutions.

In this paper is demonstrated that hydrochloric acid and hydrogenperoxyde in alcoholic solution has the same effect on nitraniline as hypochlorous acid. The experiments brought about the same reactions products as Goldschmidt throught the effects of hypochlorous acid on nitraniline only that here the reaction is much slower.

⁸ *F. Beilstein, A. Kurbatow: A. 196, 224 (1872).*

A sósav-káliumklorid-lánc elektromotoros erejéről. I.

Szabó Zoltán-tól.

Érk. 1936. IX. 21.

Előző közleményeimben^{1,2} foglalkoztam a sósav-sósav és a káliumklorid-káliumklorid-láncok elektromotoros erejével. Az átvittel bíró láncok elektromotoros ereje, mint a koncentráció logaritmusának függvénye, sósavnál 0.2, a káliumkloridnál 1.0 molig egyenest adott és így az ott elmondottak értelmében ezen koncentrációkig az iónaktivitási és a középaktivitási együtthatók egyenlőknek vehetők.

*J. J. Hermansnak*³ az iónok közti erők figyelembevételével sikerült a diffúziós potenciál egy közelítő egyenletét levezetni. Ez az egyenlet, még inkább a harmadik közelítést is figyelembevevő alakja,⁴ a kísérleti adatokkal jó megegyezést mutat, de csak 0.2 molos koncentrációig alkalmazható.

¹ *Szabó Z.:* Vizsgálatok a sósav iónjainak aktivitásáról. Mat. és Termtud. Értesítő. 53. 757. 1935.

² *Szabó Z.:* A káliumklorid és nátriumklorid iónaktivitásairól. Magy. Chem. Folyóirat. XLII. 16. 1936.

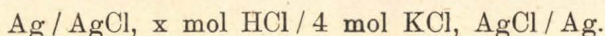
³ *J. J. Hermans:* Zeitschr. f. phys. Chem. A. 176. 55. 1936.

⁴ *Z. Szabó:* Die Naturwissenschaften. 24. 539. 1936.

Ennél nagyobb koncentrációknál uralkodó viszonyokról jóformán semmit sem tudunk. Legújabban sikerült a nem izoterm galvánláncok elektromotoros erejének vizsgálatával olyan módszert kidolgozni, amely általánosan alkalmazható, bármely elektrolit bármely töménységű oldatában módot nyújt az ionaktivitások vizsgálatára.

Ezen vizsgálatokról és eredményeiről más helyen számolok be és ugyanott adom meg a diffúziós potenciál értékét igen tömény sósavoldatok között.⁵

Jelen dolgozat célja, miután a sósav ionaktivitásai ezen előző vizsgálatokból nagy koncentrációkig ismeretesek, a sósav-káliumklorid diffúziós potenciál vizsgálata. Erre a következő lánc nyújt lehetőséget:



Kérdés, hogy a HCl/KCl határfelületen létrejövő diffúziós potenciál milyen függvénye a változó sósavkoncentrációnak?

A szükséges kísérleteket a következő berendezéssel végeztem el:

Elektródok. Vizsgálataimhoz nagyon állandó, könnyen és gyorsan előállítható elektródra volt szükségem. Sikerült az ezüst-ezüstklorid-elektrodát olyan alakban és olyan eljárással elkészíteni, hogy a potenciálja 0.01 mV-on belül állandó és reprodukálható, amellet a kísérletezés közben gyorsan és kényelmesen kezelhető volt. Ilyen nagy pontosságú elektród elkészítésénél különös gondot kell fordítanunk a tisztaságra; főképen a szerves szennyezésekre nagyon érzékeny a potenciál. Ezért az összes anyagokat szavatolt tisztaságú vegyszerekből kétszerdesztillált vízben készítettem, az ezüstöt ezüstoxidból elektromos kályhában redukáltam, a klórozott ezüstelektrodát pedig oxigénmentes elektrolittal többször átöblítettem.

A használt elektródedény az 1. ábrán látható. Az E edénybe kerül a dugónak csiszolt F kapilláris cső, melybe a G ezüstdrótot a dugó felső végénél pecsétviaszal beragasztottam. Az ezüstdrótot előbb elektrolízissel beezüstözzük, majd a spirális végét ezüstoxidpasztával bevonjuk és elektromos kályhában 450–480 C°-on 6 órán át hevítjük. A dugóba beragasztott ezüstdrótot 0.1 molas sósavban félórán át 0.5 mA áramerősséggel klórozzuk és azután mindjárt az edénybe helyezzük. A csiszolat felső részét tiszta paraffinnal tömítjük.

Az elektród megtöltése a következőképen történik: A B és D (nincs zsírozva) csapokat kinyitjuk és a C lombikban levő elektródfolyadékot az A csövön át kb. félórán át izzó rézen, majd lúgos, vizes és az elektródfolyadékkal telt mosókban tisztított nitrogéngázt vezetünk. Ezután a B szorítót elzárjuk, míg az elektrolit az E edényt meg nem töltötte. Ekkor a B -t nyitjuk és öt percig újabb gázáramot bocsájunk a készüléken keresztül. Ezt az öblítést 4–5-ször megismételjük. Az utolsó öblítésnél előbb a D -t zárjuk el, majd a B -t nyitjuk. A gázáramot az A előtt elzárjuk.

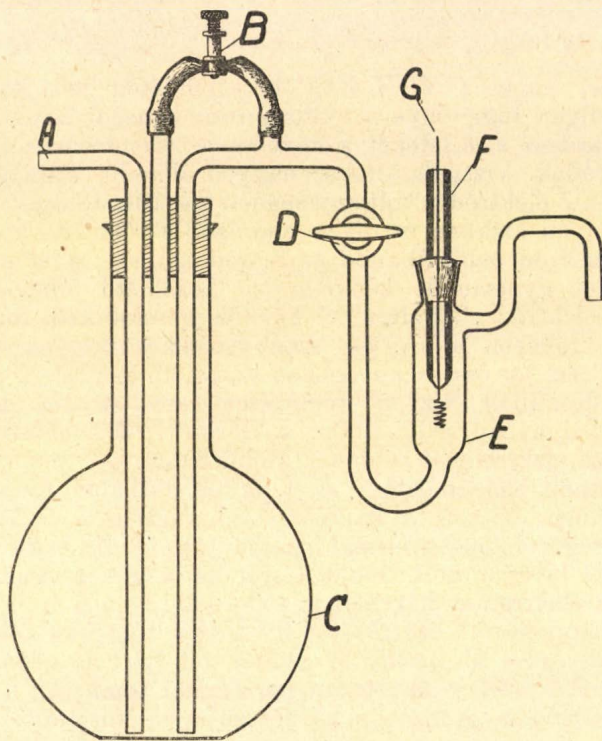
Az így elkészített elektród potenciálja még néhány századmillivoltot változik. Ezért másnap az egész mosási folyamatot megismételjük. Ekkor az elektród potenciálja állandósul. Más koncentrá-

⁵ Szabó Z.: Az ionok termodinamikája tömény oldatban. Megjelenik a Mat. és Termtud. Értesítőben.

cióra való áttérésnél a lombik és az edény egész tartalmát leszívátjuk és az új elektrolittal mint fentebb járunk el.

Az *E* elektródédényt a *C* lombik nyakához fémlemezéből készült tartók merevítik és az egész készüléket a lombik nyakánál fogva merítjük a termosztátba.

Miután két különböző folyadékú elektród összeköttetéséről van szó, az érintkezés helyén hengeres szimmetriájú átmeneti réteget kell előállítanunk. Az állandó és reprodukálható diffúziós potenciál vizsgálatával más helyen foglalkoztam.⁶ Az ott leírt összekötő csövet alkalmaztam ez esetben is.



1. ábra.

Az egyik szárba pipettáztam a 4 molos káliumkloridoldatot, melyet a másik szár közepéig is átengedtem. A meniszkuszra rétegeztem a megfelelő sósavoldatot.

Ugyanarra a káliumkloridos elektródra mindig két különböző koncentrációjú sósavas elektródot kapcsoltam. A kísérlet elején és végén ezeket egy U cső segítségével közvetlenül is összekötöttem, és lemértem az egymással szemben mutatott elektromotoros erőt. Így nemcsak a $HCl-HCl$ átvitelrel bíró lánc elektromotoros erejére

⁶ Szabó Z.: A diffúziós potenciálok koncentrációfüggése. Mat. és Termtud. Értesítő. 53. 743. 1936.

vonatkozólag kaptam új, igen pontos adatokat, hanem a potenciál állandóságából az elektródok megbízhatóságára is következtethettem.

Az elektródokat és az összekötő csövet egy kb. 120 literes termosztátba merítettem, melynek hőfokát 25.00 ± 0.02 C°-on tartottam.

A mérőberendezés ugyanaz volt, mint az előző kísérleteimnél, úgyhogy itt csak a megfelelő helyekre utalok.

A mérések eredményei a következő táblázatban vannak összefoglalva:

| Koncentráció, mol | HCl/HCl EME.mV | KCl/HCl EME.mV | $E_1 - E_2$ mV | f | $\frac{RT}{F} \log \frac{f_2 m_2}{f_1 m_1}$ | $E_1 - E_2$ mV |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|---|-------------------|
| 0.013119 | — | 135.60 | — | 0.8919 | — | — |
| 0.026258 | 27.77 | 118.75 | 16.85 | 0.8588 | 16.86 | -0.01 |
| 0.065690 | 64.60 | 96.74 | 38.86 | 0.8134 | 38.99 | -0.13 |
| 0.10021 | 81.27 | 86.60 | 49.00 | 0.7913 | 49.26 | -0.26 |
| 0.20021 | 109.49 | 69.68 | 65.92 | 0.7478 | 65.48 | 0.44 |
| 0.50051 | 148.13 | 46.80 | 88.80 | 0.6037 | 83.52 | 5.28 |
| 0.82116 | 171.00 | 33.25 | 102.35 | 0.5052 | 91.66 | 10.69 |
| 1.3304 | 196.04 | 17.11 | 118.49 | 0.4018 | 98.19 | 20.30 |
| 1.9828 | 219.46 | 1.06 | 134.54 | 0.3177 | 102.30 | 32.24 |
| 4.0006 | 272.64 | -38.87 | 174.47 | 0.1879 | 106.90 | 67.57 |

A második oszlopban feltüntetett elektromotoros erőknél a vonatkozási koncentráció a 0.013119 m koncentrációjú sósavelektrod, a harmadik oszlopban pedig a 4 molos káliumkloridelektrodra vonatkoztatott elektromotoros erők vannak összefoglalva. Az előjel a vonatkozási elektródra érvényes. Az f értékek, a kloridion aktivitási együtthatói a már idézett munkámból valók.⁵

A HCl/HCl és KCl/HCl láncok elektromotoros erői logaritmusos koncentrációabszcisszán ábrázolva 0.2 mol töménységig egyenest adnak, majd erős görbület lép fel.

A sósav káliumklorid diffúziós potenciál kiértékelése a következőképpen történik:

A lánc elektromotoros erejét, miután a 4 molos káliumklorid elektród állandó, m_1 koncentrációnál a következő egyenlet fejezi ki:

$$\text{konst} + \varepsilon_1 - \frac{RT}{F} \ln f_1 m_1 = E_1$$

hol ε_1 a diffúziós potenciál, f_1 a kloridion aktivitási együtthatója. m_2 koncentrációnál lesz:

$$\text{konst} + \varepsilon_2 - \frac{RT}{F} \ln f_2 m_2 = E_2$$

A második egyenletet az elsőből kivonva:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = E_1 - E_2 - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_2 m_2}{f_1 m_1}$$

Vegyük fel vonatkozási koncentrációnak a leghigabb oldatot és számítsuk ki erre vonatkozólag az $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ értékeket. 0.2 molos oldatig az irodalomban található középaktivitási együttható értékeket használjuk fel.⁷ Nagyobb koncentrációknál pedig a nem izoterm láncok elektromotoros erejéből számított ionaktivitási együtthatókat. Ezek találhatók a táblázat ötödik oszlopában.

A nyert $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ értékek a hatodik oszlopban találhatók. Látjuk, hogy a négy molos káliumkloridoldattal szemben a híg sósavoldatok potenciálja állandó, független a koncentrációtól. (A kezdeti értékek a kísérleti és számítási hibahatáron belül vannak. Gyakorlatilag itt zérus a helyes érték.)

0.2 molos oldatnál a diffúziós potenciál kezd növekedni és innen a görbe igen meredeken emelkedik.

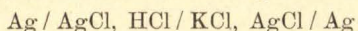
Ezen értékek azonban csak egy állandó erejéig (ε_1) adják meg a diffúziós potenciált. Ezen állandó kiszámítása csak akkor lehetséges, ha a káliumklorid ionaktivitásait is ismerjük 4 molos oldatban. Ennek meghatározása nem izoterm káliumkloridláncok segítségével még a jövő feladata.

A kérdés ezen második részét, valamint az így kísérletileg meghatározott diffúziós potenciál elméleti vizsgálatát, tehát a *Hermans-féle* elgondolásoknak kétféle elektrolit érintkezésére való átvitelét e dolgozat később megjelenő második részében fogom tárgyalni.

E helyen is hálás köszönetet mondok *dr. Náray-Szabó István* egyetemi m. tanár úrnak e munkám iránt mutatott szíves érdeklődésért, valamint a Magyar Tudományos Akadémiának és a Rockefeller Alapítványnak a segédeszközökben való támogatásért.

Über die elektromotorische Kraft einer Salzsäure-Kaliumchlorid-Kette.

Mit zweckmässig konstruierten Elektrodengefäßen wurde die EMK der Kette



bei verschiedener Salzsäure- und bei konstanter Kaliumchlorid-Konzentration gemessen. Mit Hilfe der Ionenaktivitätskoeffizienten der Salzsäure, die aus Messungen der Thermokraft von *HCl-HCl*-Ketten ermittelt wurden, kann das Diffusionspotential zwischen *HCl* und *KCl* als Funktion der Salzsäurekonzentration bis auf eine Konstante bestimmt werden. Die Rechnungen ergeben, dass das Diffusionspotential gegen eine viermolare Kaliumchloridlösung bis zu 0.1 Mol von der Salzsäurekonzentration unabhängig ist. Bei höheren Konzentrationen nimmt es aber rasch zu. Weitere Untersuchungen sind nötig, die Ionenaktivitätskoeffizienten des *KCl* zu ermitteln und die Konstante des Diffusionspotentials zu bestimmen. Es ist gelungen die Silber-Silberchlorid-Elektrode in einer Form und mit einem Verfahren bereiten, dass das Potential innerhalb 0.01 mV konstant und reproduzierbar bleibt und während den Untersuchungen rasch und bequem zu handhaben ist. Die Elektrode wurde aus Silberoxidpaste im elektrischen Ofen reduziert und nach dem Chlorieren mehrmals mit sauerstofffreier Elektrolytlösung umspült.

Zoltán Szabó.

⁷ *H. S. Harned és R. W. Ehlers: Journ. Amer. Chem. Soc. 55. 2179. 1933.*

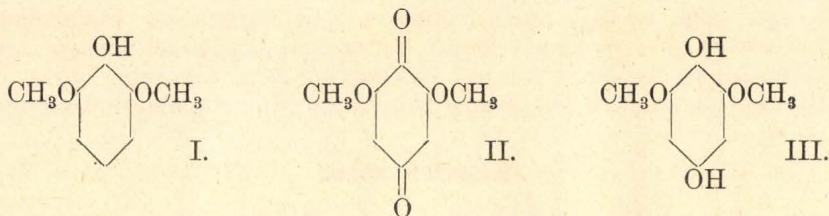
Vizsgálatok a tetroxybenzolokról.¹

Mauthner Nándor-tól.

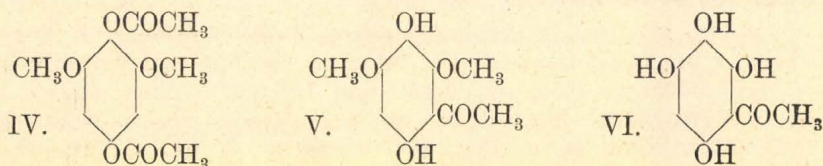
Érk. 1936. X. 29.

A tetroxybenzolok közül eddig a természetből két vegyülettípust különítettek el. Az egyik az apiol-csoport, amely tetroxybenzoloknak methyl- és methylenéterjei és még egy allyl vagy propenyl oldal-láncot tartalmaznak. A másik csoportot (antiarol) *Kiliani*² az *Antiaris toxicaria* tejnedvéből különítette el.

E vizsgálat ezen második csoporthoz tartozó vegyületek szintézisével foglalkozik. Kiindulási anyag gyanánt az 1,3-dimethylpyrogallolt (I.) választottam, melyet oxidáció útján dimethoxychinonná (II.)



alakítottam át. Ez utóbbi vegyületnek redukcója útján nátriumhidroszulfittal a dioxydimethoxybenzol (III.) képződött. Mindenekelőtt ezen vegyületnél az acylgyök vándorlását vizsgáltam. Előző, a di- és trioxybenzoloknál végzett rendszeres vizsgálataimban kimutattam,³ hogy az acylgyök vándorlása a legtöbb esetben ortho- és para-állásba való áthelyezkedést és a triacetylphloroglucinnál egy hidroaromás vegyület képződését. E célból a dioxydimethoxybenzolt acetylkloriddal diacetyl-származékává alakítottam (IV.) át. Ha ez utóbbi vegyületet nitrobenzolban oldjuk és közönséges hőmérsékleten aluminiumkloridot hagyunk rá hatni, úgy az acylgyök a benzolmagba vándorol és



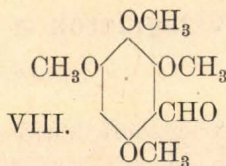
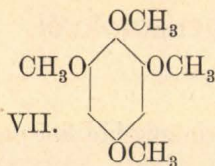
dioxydimethoxyacetobenzol (V.) képződik. A vegyületből sikerül a két methylgyököt leválasztani egy eljárás szerint, melyet néhány év előtt ismertettem.⁴ E célból az étert klórbenzolos oldatban aluminiumklorid hatásának tettem ki, miáltal az acetotetraoxybenzol (VI.) képződött. Ez az első acetószármazéka egy tetroxybenzolnak, melyet az irodalomban ismertetnek. A dioxy-dimethoxybenzoliből dimethylszulfáttal való methilezés útján a tetramethoxybenzolt (VII.) állítottam elő.

¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat.

² Arch. für Pharm. 234, 444 (1896).

³ Math. és Term. Értesítő 45. köt. 399 (1928); 50. köt. 480 (1933); 50. köt. 468 (1933); 51. köt. (1934); 46. köt. 294 (1929).

⁴ M. Ch. F. 1928. évf.



Ez utóbbi vegyületből a Gattermann-féle módosított aldehidszintézis szerint cinkciániddel és sósavgázzal a tetramethoxybenzaldehydet (VIII.) nyertem. Úgy a keton (V.), mint az aldehyd (VIII.) két ortho-állásban levő helyettesítőt tartalmaz és így alkalmas vegyületek voltak a Meyer-féle szabály vizsgálatára. Néhány év előtt ugyanis azt találtam, hogy a 2,6-dimethoxybenzoesav teljesen ellentétes reakciót ad, mint azt ezen szabály megkívánná, t. i. a közönséges észterifikáló módszerekkel jó termeléssel létesít észtereket, amelyeket viszont igen könnyen lehet elszappanosítani. A ketonból nem sikerült hydrazont előállítani, az aldehyd ellenben simán reagál p.-nitrophenylhidrazinnel.

Kísérleti rész.

1-Aceto 2,5 dioxi 4,6-dimethoxibenzol.

A fenti vegyület előállításához szükséges dimethoxichinont két úton állítottam elő, egyrészt az 1,3-dimethylpyrogallolból, másrészt trimethylpyrogallol oxidációja útján, amely eljárások közül a második a célszerűbb.

20 g dimethylpyrogallolt 100 cm³ alkoholban oldottam és egy literes visszafolyóhűtőcsővel felszerelt lombikban egyszerre 100 cm³ 1:20 fajsúlyú salétromsavval elegyítettem. Óvatos hevítéssel megindul az igen heves reakció. A lángot eltávolítva, a reakció kb. egy óra alatt befejeződött. A kivált terméket leszűrtem és alkohollal kimostam. Termelés 4.5 g. Olvadáspont 249 C⁰.

Nagyobb mennyiségű trimethylpyrogallol előállítására a következő eljárás bizonyult célszerűnek: 80 g pyrogallolt egy háromliteres visszafolyóhűtőcsővel felszerelt lombikban 100 cm³ vízben oldunk, a levegőt világítógázzal kiszorítjuk, egy csepegtető tölcseéből 400 cm³ 20%-os nátronlúgot és ezután más tölcseén át 67 cm³ dimethylszulfátot folytatunk hozzá. Rövid rázás után a reakció megindul és ha abbahagyott, újból 67 cm³ dimethylszulfátot folytatunk a reakcióelegybe. Ezután két óra hosszat hevítjük, majd 20 g nátriumhidroxid 30 cm³ vízben való oldatát adjuk hozzá és újból 2 óra hosszat hevítjük. Állás közben a reakcióelegyből kristályos trimethylpyrogallol válik ki, melyet leszűrünk, vízzel jól kimossuk és agyagtányéron szárítjuk. Termelés 61 g.

20 g trimethylpyrogallolt 100 cm³ alkoholban oldottam, 100 cm³ 1:2 fs. salétromsavval oxidáltam ép úgy, mint a dimethylpyrogallolnál. Termelés 9.5 g dimethoxychinon.

A chinon redukciójához 20 g chinont 40 g nátriumhidroszulfitból és 400 cm³ vízből készített oldattal néhány percig hevítettem, hogy a chinon teljesen feloldódjék. Ezután az oldatot lehűtöttem, a

a kiváló dimethoxybenzolt leszűrtem, kevés vízzel kimostam és agyagtányéron szárítottam. Termelés 14 g. Olv. p. 158 C°.¹

20 g dioxy-dimethoxybenzolt 40 cm³ acetylkloriddal egy óra hosszat visszafolyóhűtőcsővel vízfürdön hevítettem. Ezután a reakcióelegyet jégre öntöttem, leszűrtem és vízzel kimostam. Methylalkoholból átkristályosítva 128 C°-on olvadó tűkben válik ki, mint azt Hoffmann² előzőleg megadta.

A reakció eszközlése céljából 17·8 g diacetyldioxidimethoxibenzolt 100 cm³ száraz nitrobenzolban oldottam, az oldatot jeges vízzel hűtöttem és félóra alatt 10 g finomra porított aluminiumkloridot adagoltam hozzá. A reakciós edényt higanyzárral zártam el a levegőtől és 24 óráig közönséges hőmérsékleten állni hagytam. Ezután a reakciókeveréket sok jégre öntöttem, tömény sósavval elegyítettem és félóra hosszat vízfürdön hevítettem. A lehülés után a reakcióelegyet éterrel háromszor kivontam. Az éteres oldatot kétszer 100 cm³ 7%-os nátronlúggal átráztam és a kivonatokat hűtés közben sósavval megsavanyítottam. Az oldatokat éterrel többször kivontam és az éteres oldatot vízmentes nátriumsulfáttal szárítottam. Az oldószert kis térfogatra bepárologtatva porcelláncsészébe öntöttem, miközben a termék kikristályosodott. Ezt leszűrve agyagtányéron szárítottam. Termelés 5 g. A vegyületet további tisztítás céljából meleg vízből kétszer átkristályosítottam és csontszénnel színtelenítettem.

4,620 mg anyag adott: 9,605 mg CO₂-t és 2,425 mg H₂O-t.

A C₁₀H₁₂O₅ képlet alapján a számított értékek: C = 56·60%, H = 5·66%.

Kísérletileg talált értékek: C = 56·66%, H = 5·83%.

A vegyület citromsárga színű tűkben válik ki, amelyek 162—163 C°-on olvadnak; könnyen oldódik alkoholban és jégcetben, meleg ligroinban nehezen. Tömény kénsav a vegyületet sárga színnel oldja. A vegyületből p-nitrophenylhydrazinnel nem sikerült hydrazont előállítani.³ A reakciós termék éterrel való extrakciójánál egy termék (5·1 g) maradt vissza, melyet leszűrtem és meleg vízből átkristályosítottam. Így a fentebbi ketonnal azonos terméket nyertem.

A vegyület elszappanosítása céljából a vegyület 3 g-ját 50 cm³ vízmentes klórbenzolban oldottam, 10 g porított aluminiumkloridot adtam hozzá és visszafolyóhűtővel felszerelve egy óra hosszat hevítettem. Ezután a reakcióelegyet jégre öntöttem, sósavval megsavanyítottam, félóra hosszat vízfürdön hevítettem és ezután 1½ óras vízgőzdesztillációval a klórbenzolt eltávolítottam. A desztillációs lombik tartalmát még melegen szűrtem, az oldatot éterrel háromszor kivontam és nátriumsulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket kevés meleg vízben oldottam, csontszénnel színtelenítettem és 0°-on kristályosítottam.

¹ Will. Ber. 21, 609.

² Hoffmann B. 8, 67; B. 11, 332.

³ Lehetséges, hogy ez a vegyület azonos egy melléktermékkel (olv. p. 162—163 C°), melyet Bargellini és Bini (C. 1911. I. 392) nyertek acetylkloridnak 1, 2, 3, 5 tetramethoxibenzolra való behatásakor, aluminiumklorid jelenlétében. Mindenesetre megállapítható, hogy az általam előállított vegyület szerkezete bizonyossággal adódik szintéziséből, míg Bargellini és Bini termékénél teljesen bizonytalan a két methylgyök kilépési helye.

4,395 mg anyag adott: 8,455 mg CO_2 -t és 1,785 mg H_2O -t.

A $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 52.17\%$, $\text{H} = 4.34\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 52.42\%$, $\text{H} = 4.51\%$.

Az 1-aceto 2, 4, 5, 6 tetroxybenzol barna sárgás tűket képez, melyek 243—244 $^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

2, 4, 5, 6-Tetramethoxybenzaldehyd.

13 g dimethoxy-dioxibenzolt feloldottam 22 g nátriumhidroxidból és 150 cm^3 vízből készített nátronlúgban és hűtés közben 18 cm^3 dimethylszulfáttal 10 percig összeráztam. Ezután újból 18 cm^3 dimethylszulfátot adtam hozzá és 7 percig ráztam. A reakcióelegyet 2 óra hosszat visszafolyóhűtőcsővel felszerelt lombikban hevítettem. Ezután 15 g nátriumhidroxidból és 30 cm^3 vízből készített oldatot adtam hozzá és újból 2 óra hosszat hevítettem. A reakcióelegyet éterrel kivontam, híg nátronlúggal átráztam és kalciumkloriddal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradó terméket desztilláltam, miközben a vegyület 271 $^\circ\text{C}$ -on ment át, mint azt *Will*¹ előzőleg megadta. Termelés 9.2 g.

3 g tetramethylért 50 cm^3 abszolút éterben oldottam és 6 g vízmentes cinkcianidet adtam hozzá. Az oldatba két óra hosszat száraz sósavgázt vezettem be, miközben a reakciótermék szilárd alakban leválik. A felette álló étert leöntöttem és a terméket tömény éterrel kétszer kimosztam. Ezután 100 cm^3 vizet adtam hozzá és negyedóra hosszat hevítettem az iminoszármazék szétbontása céljából. A folyadékot éterrel kivontam, az éteres oldatot kétszer 100 cm^3 40%-os biszulfítoldattal átráztam és sósavval megsavanyítottam. Az oldatot éterrel kivontam és nátriumszulfáttal szárítottam. Az éter lepárlása után visszamaradt termék hamar megdermedt és további tisztítás céljából ligroinból kristályosítottam át. Termelés 1.2 g. Olv. p. 88—89 $^\circ\text{C}$.

4,530 mg anyag adott: 9,721 mg CO_2 -t és 2,508 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 58.46\%$, $\text{H} = 6.18\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 58.52\%$, $\text{H} = 6.15\%$.

1 g aldehidet 20 cm^3 50%-os ecetsavban oldottam és 1 g p-nitrophenylhydrazon ecetsavas oldatával (20 cm^3 50%-os) elegyítettem. Rövid hevítés után a hydrazon kivált és további tisztítás céljából methylalkoholból kristályosítottam át. A vörös tűk 178—179 $^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

4,305 mg anyag adott: 0.455 cm^3 nitrogént (20 $^\circ\text{C}$, 740 mm).

A $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3$ képlet alapján számított érték: $\text{N} = 11.63\%$.

Kísérletileg talált érték: $\text{N} = 11.71\%$.

Untersuchungen über die Tetroxybenzole.

Von den Tetroxybenzolen wurden bisher zwei Verbindungstypen in der Natur aufgefunden. Die Apiolegruppe welche Methyl- und Methylenäther von Tetroxybenzolen sind die ausserdem noch eine Allyl oder Propenyl Seitenkette enthalten. Die zweite Gruppe (Antiarol) wurde von *Kiliani* in den Milchsaft von *Antiaris toxicaria* aufgefunden. Diese Untersuchung beschäftigt sich mit der Synthese zu der letztgenannten Gruppe gehörenden Verbindungen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das 1,3-dimethylpyrogallol (I.) welches durch Oxydation in

das Dimethoxychinon verwandelt wurde. Durch Reduktion desselben mittelst Natriumhidrosulfit entsteht das Dioxydimethoxybenzol. Zunächst untersuchte ich bei dieser Verbindung die Acylgruppenwanderung. Frühere bei den Di- und Trioxybenzolen ausgeführten systematischen Untersuchungen zeigten dass, die Acylgruppenwanderung in den meisten Fällen in Ortho und Para Stellung erfolgt, in einem Falle konnte die Wanderung nach der Meta Stellung festgestellt werden und beim Triacetylphloroglucin erfolgt die Bildung einer Hydroaromatischen Verbindung. Zu diesem Zwecke wurde das Dioxydimethoxybenzol durch Acetylchlorid in das Diacetylderivat übergeführt. Löst man letztere Verbindung in Nitrobenzol und lässt Aluminiumchlorid darauf bei gewöhnlicher Temperatur einwirken so erfolgt Wanderung in den Benzolkern und es entsteht das Dioxydimethoxyacetobenzol. Die Verbindung lässt sich entalkylieren nach dem vor einigen Jahren von mir ausgearbeiteten Verfahren, durch Erhitzen des in Chlorbenzol gelösten Aethers mittelst Aluminiumchlorid. Das so erhaltene Acetotetroxybenzol stellt das erste Acetoderivat eines Tetroxybenzols dar welches in der Literatur beschrieben ist. Aus dem Dioxydimethoxybenzol wurde durch Alkylierung mittelst Dimethylsulfat das Tetramethoxybenzol gewonnen. Diese Verbindung konnte nach der modifizierten Gattermann'schen Synthese mittelst Zinkcyanid und Salzsäuregas in den Tetramethoxybenzaldehyd übergeführt werden. Sowohl das Keton wie der Aldehyd haben zwei ortho ständige Substituenten und boten so Gelegenheit zur Prüfung der Viktor Meyerschen Regel, da ich vor einigen Jahren fand, dass die 2,6-Dimethoxybenzoesäure entgegen der V. Meyerschen Regel sehr leicht verestert wird. Das Keton liefert kein Hydrazon indessen konnte vom Aldehyd leicht das Hydrazon dargestellt werden. (Erschienen im Journal für prakt. Chemie, 1936.)

F. Mauthner.

Egy új pyrogallolaldehid szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

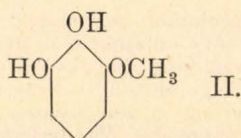
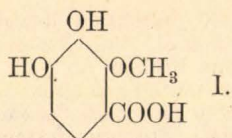
Érk. 1936. X. 29.

A pyrogallolból a növényi anyagok szintézise szempontjából több fontos aldehid származtatható le: a trimethylgallusaldehid, a syringalaldehid és az iridinaldehid, amely vegyületek szintézisét már előzőleg ismertettem.² Ezen vizsgálataim folytatásaképen most megkísérlem az eddig ismeretlen 2-methylpyrogallolaldehid szintézisét. Ezen aldehid szintézise céljából szükségem volt, mint kiindulási anyagra, az 1-methylpyrogalloléterre (II). E vegyületet *Herzig* és *Pollák* állították elő diazomethannak pyrogallolcarbonsavmethylészterre való behatásakor előálló 4-methylpyrogallolkarbonsav hevítésével.³ E vegyület másik képződési módja *Graebe* és *Hess* szerint a pyrogallol methylezésén alapszik dimethylszulfát segítségével, de ezen eljárás nem alkalmas az 1-methylpyrogallol előállítására, mert az ez úton nyert terméket nem sikerül kristályosan előállítani az egyidejűleg képződő izomérrel való szennyeződése miatt. Ezért új eljárást dolgoztam ki ezen éter előállítására, amely a 3-methylgallussav (I.) hevítésén alapszik, mely vegyületet *Bradley*, *Robinson* és *Schwarzenbach* eljárása szerint nagyon tisztán lehet előállítani.

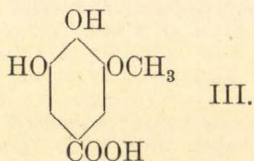
¹ A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

² Math. és Term. Értesítő 31. köt. 374 (1913); 34. köt. 121 (1916); 43. köt. 373 (1926). — Ber. 41, 920 (1908); Ann. Chem. 395, 273 (1913); Ann. Chem. 449, 102 (1926); Journ. prakt. Chem. 119, 306 (1928); 142, 29 (1935).

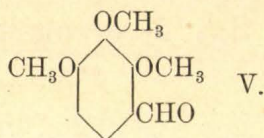
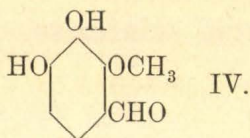
³ Herzig u. Pollák, Mon. 23, 701; 25, 506.



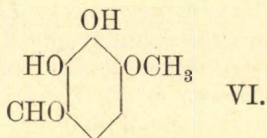
E célból gallussavmethylésztert kondenzálunk benzophenon-kloriddal pyridin jelenlétében 3-oxy 4,5-diphenylendioxi-benzo-savvá. E vegyületet jódmethyllel methylezzük és a diphenylmethylencsoport füstölgő sósavval lehasítjuk, miközben a karboxylgyök egyidejű elszappanosítása közben 3-methylgallussav (III.) képződik. Az így



képződő vegyület hevítésekor az 1-methylpyrogalloléter képződik. Ez az első eljárás, amelynél a kiindulási anyag methylezésénél izomér vegyület és melléktermények nem képződnek. Ezen éterből a módosított *Gattermann*-féle szintézis szerint cinkciánid és vízmentes sósavgáz hatására a 2-methylpyrogallolaldehid (IV.) képződik. A vegyület



szerkezetének megállapítása céljából az aldehidet acetonos oldatban jódmethyl és káliumkarbonát segítségével teljesen methyleztem és így a *Barger* és *Ewens*¹ által más úton már előállított trimethylpyrogallolaldehidet (V.) nyertem. Ezen kísérlet által az aldehidesoport behelyettesítési lehetősége két izomérre redukálódott (IV. és VI.).



Közülük a IV.-képletnek megfelelő termék szerkezete a valószínűbb, mert az aldehidesoport e szintézisnél a leggyakrabban a para-állásba lép a hidroxilgyökhöz.

Kísérleti rész.

1-methylpyrogalloléter.

A fentebbi vegyület előállításához szükséges gallussavmethylésztert előző adataim² szerint állítottam elő. Második összetevő rész

¹ Journ. chem. Soc. 97, 2258 (1910).

² loc. cit.

gyanánt szükséges benzophenonkloridot benzophenonból (75 g) és foszforpentakloridból (90 g) hevítés útján 160–170 C°-on állítottam elő visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban. Légritkított térben 14 mm nyomás alatt 167 C°-on desztillál. Termelés 85 g.

A kondenzációt lényegében *Bradley, Robinson és Schwarzenbach*¹ adatai szerint végeztem. 44 g gallussavmethylesterből és 50 g benzophenonkloridból a reakciótermék feldolgozása után 50 g benzolból átkristályosított 3-oxy 4,5-diphenylendioxybenzoesavmethylestert nyertem. Ez utóbbi terméket jódmethyllel és nátriumaethyláttal methyleztem és így 38·5 g methylterméket nyertem. A diphenylmethylengyök sósavval való lehasítása és a karboxylgyök egyidejű elszappanosítása útján 14·5 g melegvízből átkristályosított 3-methylgallussavat nyertem. Olv. p. 220–222 C°.

14·2 g savat előbb egy óra hosszat egy *Wood*-féle fémből való fürdőben 250–270 C°-on hevítettem, amíg a széndioxidfejlődés megszűnt. Ezután a terméket frakcionáló lombikból, amelynek alacsonyan fekvő oldalkivezetőcsöve volt, közönséges nyomás alatt ledesztilláltam. Termelés 6·5 g. A további tisztítás céljából az étert 13 mm nyomás alatt 136–137 C°-on desztilláltam. Termelés 5·7 g. Olv. p. 37–40 C° *Herzig és Pollák*² adataival egyezőleg.

2-methylpyrogallolaldehid.

Ezen aldehid szintézisét az *Adams és Levine*³ által módosított Gattermann-féle módszer szerint végeztem.

A fenti szintézishez szükséges cinkciánidet a következőképen állítottam elő: 26·5 g káliumciánidet 70 cm³ vízben oldunk és 10 g magnéziumklorid 30 cm³ vizes oldatával elegyítjük. A képződő csapadékot leszűrjük és vízzel többször jól kimossuk. A szűrt oldatot jó hűtés közben lassacskán 26·1 g vízmentes cinkkloridnak 30 cm³ 50%-os alkoholos oldatával elegyítjük. A leszűrt cinkciánidet háromszor vízzel, majd kétszer alkohollal kimossuk és néhány napon át vákuumexszikkátorban kénsav felett szárítjuk.

2·7 g 1-methylpyrogallolétért 50 cm³ vízmentes éterben oldotam, 6 g cinkciánidet adtam hozzá és két óra hosszat száraz sósavgázt vezettem be. A termék olajszerű állapotban válik ki, a felette levő étert leöntöttem és kétszer vízmentes éterrel kimostam. Az olajos termékhez 100 cm³ vizet adtam, oldódás után az oldatot 10 percig forraltam, miközben az iminoszármazék szétbomlik. A lehűtött oldatot éterrel háromszor kivontam és az éteres oldatot kétszer 40%-os biszulfítoldattal átráztam. A biszulfítoldatot sósavval megsavanyítottam és éterrel kivontam. Az oldószer lepárlása után visszamaradó aldehidet (0·7 g) további tisztítás céljából meleg vízből átkristályosítottam és csontszénnel színtelenítettem. Olv. p. 118–119 C°.

4·235 mg anyag adott: 8·910 mg CO₂-t és 1·910 mg H₂O-t.

A C₈H₈O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 57·14%, H = 4·76%.

Kísérletileg talált értékek: C = 57·37%, H = 5·01%.

¹ loc. cit.

² loc. cit.

³ Journ. Chem. Soc.

Az aldehid könnyen oldódik alkoholban és éterben. Hidegen ligroinban nehezen oldódik, ellenben könnyen melegben. Az aldehid híg vizes-alkoholos oldatát vasklorid zöldszínűre festi. Az aldehid további jellemzésére még a p-nitrophenyl hydrazonját is előállítottam.

0.5 g aldehidet feloldottam 10 cm³ 50%-os ecetsavban és melegben 0.5 g p-nitrophenylhydrazin ecetsavas (10 cm³, 50%-os) oldatával elegyítettem. Rövid idő alatt a hydrazon kiválik és további tisztítás céljából 50%-os ecetsavból átkristályosítottam.

3.290 mg anyag adott: 0.42 cm³ nitrogént (19 C°, 727 mm).

A C₁₄H₁₃O₅N₃ képlet alapján a számított érték: N = 13.86%.

Kísérletileg talált érték: N = 13.95%.

A vegyület vörös tűkben kristályosodik, 249–250 C°-on bomlás közben olvad.

Az aldehid szerkezetének megállapítása céljából a terméket a következő módon alakítottam át teljesen methylezett származékká:

0.5 g monomethylpyrogallolaldehidet feloldottam 30 cm³ vízmentes acetonban és 10 cm³ jódmethyllel meg 5 g száraz káliumkarbonáttal, 3 napig visszafolyó hűtővel felszerelt lombikban hevítettem. Ezután a reakciós elegyből ledesztilláltam az acetont, a maradékot vízzel elegyítettem és sósavval megsavanyítottam. Az oldatot éterrel háromszor kivontam és az éteres oldatot híg nátronlúggal átráztam. Az oldatot nátriumsulfáttal szárítottam, az étert ledesztilláltam és a visszamaradó terméket ligroinból átkristályosítottam. Olv. p. 30 C°.¹

Az aldehid jellemzése céljából még a p-nitrophenyl hydrazonját is előállítottam.

0.3 g aldehidet 10 cm³ 50%-os ecetsavban oldottam és 0.3 g p-nitrophenylhydrazin ecetsavas (10 cm³, 50%-os) oldatával elegyítettem. Rövid hevítés után a hydrazon kivált és további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam.

3.702 mg anyag adott: 0.40 cm³ nitrogént (17 C°, 766 mm).

A C₁₆H₁₇N₃O₅ képlet alapján a számított érték: N = 12.69%.

Kísérletileg talált érték: N = 12.57%.

Vörös tűkben kristályosodik, melyek 198–199 C°-on olvadnak.

Die Synthese eines neuen Pyrogallolaldehydes.

Vom Pyrogallol leiten sich mehrere für die Synthese von Pflanzenstoffen wichtige Aldehyde, wie Trimethylgallusaldehyd, Syringaaldehyd und Iridinaldehyd ab, über deren Darstellung ich früher berichtete. In Fortsetzung dieser Arbeiten zog ich auch den noch unbekannten 2-Methylpyrogallolaldehyd in den Kreis der Untersuchung. Für die Synthese dieses Aldehyds benötigte ich den 1-Methylpyrogalloläther, welche Verbindung *Herzig* u. *Pollák* durch Erhitzen der durch Einwirkung von Diazomethan auf Pyrogallolcarbonsäuremethylester gewonnenen 4-Methylpyrogallolcarbonsäure erhalten haben. Die zweite Bildungsweise dieses Körpers durch Methylierung des Pyrogallols mittels Dimethylsulfat nach *Graebe* u. *Hess* ist für die Darstellung der Verbindung nicht geeignet da es nicht gelingt nach dieser Vorschrift erhaltenen Äther zu krystallisieren wegen der, dasselbe unreinigenden Isomere. Ich habe zunächst ein neues Verfahren zur Darstellung dieses Äthers ausgearbeitet, welches in der Erhitzung der 3-Methylgallussäure besteht welche Verbindung in grosser Reinheit darstellbar ist nach dem Verfahren

¹ loc. cit.

von *Bradley, Robinson* u. *Schwarzenbach*. Zu diesem Zwecke wurde Gallussäuremethylester mit Benzophenonchlorid in Gegenwart von Pyridin zum 3-oxy 4,5-diphenylmethylenedioxybenzolsäuremethylester kondensiert. Diese Verbindung wurde mit Jodmethyl methyliert, die Diphenylmethylengruppe mit rauchender Salzsäure abgespalten wobei gleichzeitig Verseifung der Carboxylgruppe erfolgt. Die so erhaltene 3-Methylgallussäure ist von grosser Reinheit und bei deren Erhitzen entsteht der 1-Methylpyrogallolaether. Dies ist das erste Verfahren zur Darstellung dieses Aethers wobei keine Nebenprodukte bei der Methylierung des Ausgangsmaterials entstehen. Aus diesem Aether wurde nach der modifizierten Gattermann'schen Synthese mittelst Zinkcyanid und wasserfreien Chlorwasserstoff der Aldehyd erhalten. Zur Konstitutionsbestimmung wurde der Aldehyd in acetonischer Lösung mittelst Jodmethyl in Gegenwart von Kaliumkarbonat vollständig methyliert und lieferte den schon von *Barger* u. *Ewens* dargestellten Trimethylpyrogallolaldehyd. Durch diesen Versuch wird der Eintritt der Aldehydgruppe auf zwei Isomere beschränkt, wovon der 2-Methylpyrogallolaldehyd wegen den üblichen Eintritt der Aldehydgruppe in para Stellung zur freien Hydroxylgruppe die wahrscheinlichere ist. (Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 145, 313 (1936).

F. Mauthner.

Erős elektrolitek elnyelési színeképéről.

Kiss Árpád-tól.

Érk. 1936. XI. 12.

Erős elektrolitek oldatainak szerkezete és azok elnyelési színe közötti összefüggés felderítése érdekében a vezetésem alatt álló intézetben évek óta folyó vizsgálatok annyira előrehaladtak, hogy helyénvaló a főbb eredmények rövid összefoglalása. Ennek előkészítéseként néhány fontosabb alapfogalomnak és a vizsgálatok céljainak rövid áttekintését adom, míg a kísérleti eredményekről munkatársaim fognak beszámolni.

Általános megjegyzések.

Valamilyen oldott anyag fényelnyelő képességét egy adott (λ) hullámhosszon

$$E = 1/cd \cdot \log J_0/J \dots \dots \dots 1.$$

egyenlettel adhatjuk meg, ahol E a kérdéses anyagnak molos elnyelési állandója, J_0 az oldatba belépő, míg J az oldatból eltávozó fény intenzitása, c a fényt elnyelő anyagnak molos töménysége, míg d az oldatnak centiméterekben megadott rétegvastagsága.¹

Teljes elektrolites disszociáció esetén E az oldószer és az oldatban lévő ionok fényelnyelő képességéből tevődik össze. Nagyon hig oldatokban E független az oldat töménységétől, ami a Beer-Lambert-féle tételnek az érvényességét jelelenti² és egyúttal hathatós bizonyítéka a teljes elektrolites disszociációról szóló elméletnek is.³ Bár

¹ Az 1. sz. egyenlet alkalmazhatóságának előfeltétele az abban foglalt Beer és Lambert-féle tételeknek az érvényessége. Az erre vonatkozó fejtegetéseket mellőzve utalok *G. Kortüm*, Z. phys. Chem. B. 33 (1936) 243. legújabb dolgozatára.

² *G. Kortüm*, l. c.

³ *N. Bjerrum*, Kon. Danks. Selsk. Skrifter 4 (1906) 1. *A. Hantzsch* és munkatársai Ber. d. Chem. Ges. 63 (1906) 3080, 4150. 41 (1908) 1216, 4328. Z. phys. Chem. 63 (1908) 367. Z. Elektrochem. 18 (1912) 470. *G. Kortüm* l. c.

töményebb oldatokban a Beer-féle törvény elveszti érvényességét és E egészen egyénileg változik az oldat töménységével, mégis nagyobb töménységig marad állandó, mint az erős elektrolitek egyéb tulajdonságai.⁴ Ebből kifolyólag az erős elektrolitek fényelnyelő képességének nagy jelentősége van a teljes elektrolites disszociációról szóló elméletekben. Mivel olyan nagy érzékenységgű mérőeszköz amilyet Halban és Kortüm használt nem állott a rendelkezésünkre, a Beer-féle törvény érvényességi határait nem vizsgálhattuk. A vizsgálatainkhoz használt oldatok töménysége általában túl volt azon a határon, amelynél a Beer-féle törvény szigorú érvényességéről még szó lehet. Így a Beer-féle tételnek a későbbiekben szóba kerülő érvényessége látszólagos és a mérési eljárás mód pontatlanságának következménye.⁵

Elektrolit oldatok elnyelési színeképe jellemezhető a $\log E$ és a hullámhossz értékeivel. Híg oldatokban ez a színekép a fentiek alapján független az oldat töménységétől. Így a híg vizes oldatokban észlelt színekép alapszíneképnek is tekinthető. Mivel azonban híg oldatban az ionok teljesen szolvatáltak illetőleg hidratáltak, ezért az észlelt színekép az ionoknak ezt az állapotát jellemzi. A szolvatált illetőleg hidratált ionok színeképe itt nem részletezhető módon összefügg az illető ionok gázállapotban észlelt színeképével.⁶

A fényelnyelés jelenségei együtt járnak a fényt elnyelő kromofór energiaállapotainak megváltozásával. Ezzel kapcsolatban bizonyos elektronok pályá-, vagy rezgési-energiája nő, vagy pedig egyes elektronok a kromofórról átmenetileg leválnak. Ezenkívül megváltozik az egész kromofór, vagy egyes alkatrészeinek rezgési és forgási energiája is.

Az oldatok, vagy folyadékok elnyelési színeképe a gázállapotú anyagok elnyelési színeképéhez viszonyítva aránylag nagyon egyszerű szerkezetű, mivel az oldószer- és kromofórmolekulák nagy közelsége folytán előálló zavaró hatás megakadályozza a kromofór magasabb energiaállapotait. Rendszerint kevés esetleg egyetlen magasabb energiaállapotba kerülhet a kromofór a fényelnyelés alkalmával. Ha a kromofór egyes energiaállapotai között az átmenetek az oldószer zavaró hatásától függetlenül mehetnének végbe, úgy élesen határolt sávot, vagy sávokat kapnánk. Így azonban a sávok erősen kiszélesednek, elmosódnak úgyannyira, hogy az egymáshoz közel álló sávok esetleg egyetlen összefolyó széles sávot adnak.⁷ Az ilyen színeképben az egyes energiaállapotnak megfelelő sávok felkeresése meglehetősen nehéz, esetleg egyértelműen meg sem oldható feladat. E értéke az átmenetek gyakoriságától függ. A sávok maximumától jobbra és balra az átmenetek száma a Gauss-féle tételnek megfelelően csökken.

⁴ H. v. Halban, Z. Elektrochem. 34 (1928) 489. G. Kortüm, Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 317. 33 (1936) 243.

⁵ Az általunk is használt eljárás módoknak pontossága ugyanis a szokásos 1—5%, míg a Halban és Kortüm által használté 0,01—0,1%.

⁶ G. Kortüm, Z. phys. Chem. B. 33 (1936) 243. W. Kuhn, Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 356.

⁷ G. Scheibe, Ber. d. Chem. Ges. 58 (1925) 599. G. Weigert, Z. phys. Chem. 102 (1922) 416. K. F. Herzfeld, Phys. Z. 22 (1921) 544.

Az egyes energiaállapotok közötti átmenetek valószínűsége viszont a kromofór szerkezetek függvénye, amelyet a kromofóron kívül eső tényezők csak kis mértékben befolyásolnak.

Elektrolit oldatok szerkezete.

Az oldott elektrolitek ionjai az oldószer molekuláival szolvatálnak illetőleg hidratálnak. Az oldatban lévő ellentétes töltésű ionokkal pedig asszociált ionokat, semleges molekulákat és komplex ionokat képeznek. Ezen képződmények létrejötténél a hetero-, a homeopoláros-, továbbá a koordinatív-kötés szerepel.

Heteropoláros kötés esetén az ellentétes töltésű ionokat s Coulomb-féle elektrosztatikus erők tartják össze. Ideális esetben a kapcsolódó ionokban az elektromos töltés eloszlása változatlan. Jellemző, hogy a kötésmód esetén egy ion elektromos erőterével töltésszámára való tekintet nélkül egyszerre több iont is megköthet. Irányított vegyértékekről és vegyértékek kölcsönös lekötéséről nincsen szó. Rendesen azonban a pozitív ion elektromos erőterének hatására a hozzá kapcsolódó negatív ion, vagy ionok külső részén az elektromos töltések eloszlása kisebb, vagy nagyobb változást szenved. Ez az iondeformáció neve alatt ismert jelenség⁸ annál nagyobb fokú, mennél nagyobb a töltése és mennél kisebb a sugara a pozitív ionnak és mennél nagyobb a sugara a negatív ionnak. A heteropoláros kötésnek iondeformációval kapcsolatos esetei mintegy átmenetet képeznek a homeopoláros kötéshez.

A homeopoláros kötés eseteiben a régebbi magyarázásmód szerint az egyszerű vagy összetett alkatrészeket egybekapcsoló elektronok egészen új pályára lépnek oly módon, hogy mindkét egybekapcsolódó részhez egyaránt hozzátartoznak. Irányított vegyértékek lépnek fel, amelyek a kapcsolódás alkalmával kölcsönösen és teljesen lekötődnek. Ezt kielégítően csak a hullámmechanika tudja értelmezni, amikor is a homeopoláros kötést rezonancia erőknek tulajdonítja oly értelemben, hogy a kapcsolódó részek egyes elektronjainak szimmetrikus rezgése folytán vonzó, míg az antiszimmetrikus rezgése esetén taszító erők lépnek fel.⁹

A szolvatációt és hidratációt újabban az oldott ion és az oldószer molekulák közötti kölcsönhatásként fogják fel és különbséget tesznek kémiai és fizikai szolvatáció, illetőleg hidratáció között.¹⁰

A kémiai hidratáció illetőleg szolvatáció az oldószer molekuláknak az első, úgynevezett koordinációs övben a homeopoláros kötés által való megkötését jelenti.¹¹

⁸ K. Fajans és G. Jos, Z. Phys. 23 (1924) 136, Z. Kristall. 61 (1925) 18. 66 (1928) 321. Z. Elektrochem. 34 (1928) 502.

⁹ H. Fromhertz, Z. angew. Chem. 49 (1936) 429.

¹⁰ Erre vonatkozólag l. H. Ulrich, Hand. d. Chem. Phys. 6 (1933) 861.

¹¹ R. Samuel, Z. anorg. allg. Chem. 145 (1927) 253. Z. Phys. 70 (1931) 43. Trans. Faraday Soc. 31. (1935) 423.

Az alapszinkép megváltozásának okairól.

Hogy az elnyelési szinkép megváltozásának okai a Stark hatás, az iondeformáció, a hidratáció és szolvatáció fokának megváltozása, az ionasszociáció és a komplexképződés lehetnek, e tekintetben egyező az egyes szakemberek véleménye. Lényegesen eltér azonban az egyes kutatók felfogása abban a tekintetben, hogy adott esetben az említett tényezők milyen mértékben képesek megváltoztatni valamelyik ion alapszinképét. A változás lehet folytonos, illetőleg ugrásszerű.

A folytonos változás abban áll, hogy az alapszinképnek már meglévő egyes sávjai a maximum helyének megváltozása nélkül bizonyos alakváltozáson mennek át, vagy pedig, hogy lényegesebb alakváltozás nélkül bizonyos irányban eltolódnak.¹² Ugrásszerű változás új, az alapszinképből hiányzó sáv, vagy sávok felléptét jelenti. Félreértések elkerülése végett hangsúlyozni szeretném, hogy az oldat töménységének, vagy az oldószer összetételének fokozatos megváltoztatásakor az új sáv, vagy sávok is fokozatosan jelennek meg. Így az egyik szinképből a másikba fokozatos átmenet van. A megkülönböztetés nem is erre a folyamatra vonatkozik, hanem azt jelenti, hogy folytonos átmenet esetén ugyanazon alapszinkép változásáról van szó, míg az ugrásszerű változásoknál egy olyan új szinkép felléptéről, amelyik keletkezésének mehanizmusa más, mint az alapszinképé.

Amíg a töményebb oldatban bekövetkező részleges dehidratáció illetőleg deszolvatáció csak a külső szolvát, vagy hidratburkot érinti, addig az alapszinkép meglévő sávjainak alakváltozásáról illetőleg eltolódásáról van csak szó. Ezek a bizonyos körülmények között aránylag nagymértékű változások nem vezetnek új szinkép keletkezéséhez.

Ha a dehidratáció illetőleg deszolvatáció a koordinációs övben megkötött oldószermolekulák számát is megváltoztatja, úgy ezzel kapcsolatban változik az elektrodinamikus kötést létrehozó elektronok elrendeződése, azok pályae energiája. Ennek következtében új sávok jönnek létre, vagyis a koordinációs övben dehidratált illetőleg deszolvatált ionnak szinképe ugrásszerűleg változik. Új szinképvonalak kezdeményei jelennek meg, amelyek az említett módon dehidratált illetőleg deszolvatált ionok koncentrációjának növekedésével egyre erősebben mutatkoznak.¹³ Ezek szerint az ion és az oldószer között lejátszódó kölcsönhatás igen fontos szerepet játszik az elektrolit-oldatok optikai viselkedésénél.¹⁴

¹² Kísérleti adatok I. H. *Fromherz* és W. *Menschik*, Z. phys. Chem. B. 3 (1929) 1. 7 (1930) 439. H. *Fromherz* és H. *Diamond*, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289. *Kiss Á.* és munkatársai, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1934—1935) 124, 259. G. *Kortüm*, Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 317.

¹³ Ennek az a magyarázata, hogy amikor E-értékeit az 1. egyenlet alapján kiszámítjuk, mivel nem ismerjük a különböző módon dehidratált illetőleg deszolvatált ionoknak, általában az oldatban lévő különböző ionfajtáknak koncentrációját, egyszerűen az oldatba vitt elektrolit töménységével (*c*) számolunk. Hogy a különböző összetételű oldószerben észlelt szinképek elemzése révén mi módon lehet az egyes ionfajták koncentrációját, vagy az egyes ionfajtákhoz tartozó szinképvonalakat megállapítani, arra vonatkozólag későbbi dolgozatok adnak majd felvilágosítást.

¹⁴ Ennek az álláspontnak, kissé túlozva, a szószólója G. *Kortüm* legújabb dolgozataiban: Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 317. 33 (1936) 243. Z. Elektrochem. 42 (1936) 287.

Töményebb oldatokban a dehidratációval, illetőleg deszolvatációval kapcsolatban az ellentétes töltésű ionok között fellépő elektrosztatikus vonzó erők következményeként a Bjerrum-féle¹⁵ ionasszociáció jön létre. Ideális esetben a kapcsolódó ionok még oly mértékben függetlenek egymástól, hogy legkülső elektronjaik is megtartják a rájuk jellemző elrendeződést. Így az elnyelési színekép is változatlan marad. Az ionasszociációnak kisebb vagy nagyobb mértékű iondeformációval kapcsolatos eseteiben pedig az egymással kapcsolódó ionok jellemző sávjai elmosódnak illetőleg kiszélesednek.¹⁶

Az ionasszociáció előrehaladottabb állapotában, különösen ha a kapcsolódó ionok erősen deformálhatók a heteropoláros kötés átmenhet a homeopoláros kötésbe. Ez esetben a kapcsolódó ionok külső részében az elektromos töltések elosztása megváltozik. Ennek következményeként ugrásszerűleg új színeképvonalak lépnek fel.

Felmerülő kérdések.

Ebből a rövid áttekintésből is látható, hogy erős elektrolitek oldatainak fényelnyelési folyamata bonyolult jelenségcsoport. Így a kutatás eredményessége megkívánja, hogy a kísérleti munka bizonyos tagozódást mutasson.

Mindenekelőtt az adott kísérleti viszonyok mellett mennél pontosabban fel kell venni a kérdéses elektrolit oldatának elnyelési színeképét. Megfelelő eszköz birtokában legtöbb esetben ez nagyobb nehézség nélkül el is végezhető. Ezután meg kell állapítani a fényelnyelésnél szerepet játszó kromofór, vagy kromofórok kémiai szerkezetét. Erős elektrolitek híg oldataiban ez az idevágó egyéb ismereteink birtokában rendszerint magától adódik. Azonban nehézségek lépnek fel, amint töményebb oldatokban, illetőleg elektrolitegyekben igyekszünk megállapítani a fényelnyelő kromofór, vagy kromofórok kémiai összetételét. Végül fel kell deríteni, hogy a különböző hullámhosszúságú fénysugarak elnyelése az oldószerben előforduló kromofórokban milyen állapotváltozásokat idéz elő. E kérdés eredményes tárgyalását csak a legutolsó évek elméleti és kísérleti vizsgálatai tették lehetővé.

A kromoforok alapszíneképének egyes sávjai, ha a kromofór koncentrációját az oldószerül használt közeg összetételét, illetőleg annak a hőmérsékletét megváltoztatjuk, különbözőképpen viselkednek. Ez a körülmény lehetővé teszi a sávok összetartozásának, illetőleg a keletkezés mechanizmusának a felderítését. A kísérleti adatok helyes értelmezéséhez szükséges azonban, hogy az elektrolitoldatok fényelnyelő képességén kívül azok egyéb tulajdonságait is mennél alaposabban megismerjük. Amennyiben az erre vonatkozó adatok nem állanak a rendelkezésünkre, úgy azokat magunknak kell meghatározoznunk. Így az idevágó vizsgálatok sokszor csak hosszú és fárasztó kísérleti munka után adnak kielégítő eredményt.

¹⁵ N. Bjerrum, Kongl. Danske Videns. Medd. Math. Phys. Kl. 7. (1926) 3.

¹⁶ Erre vonatkozólag kísérleti adatok találhatók G. Scheibe, Ber. d. Chem. Ges. 59 (1926) 1321. Z. Elektrochem. 34 (1928) 497. Z. phys. Chem. B. 5 (1929) 355. H. Fromherz, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289. A. 153 (1931) 321. Kiss Á. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 4 (1934–1935) 124, 259.

A kromoforok alapszinképét megváltoztató tényezők közül a hidratáció, illetőleg a szolvatáció, az iónasszociáció és a komplexképződés egyébként azonos kísérleti viszonyok mellett nagy mértékben függeni fognak a közeg hőmérsékletétől. Míg a Stark hatás és az ióndeformáció a hőmérséklettől függetlennek vehetők, ellenben erősen függeni fognak a közeg elektromos erőterétől, az oldószerbe vitt elektrolit koncentrációjától. Így a közeg összetételének, illetőleg hőmérsékletének a rendszeres megváltoztatása lehetővé teszi az említett hatásoknak legalább részben való különválasztását.

Miután az elektrolitoldatok fényelnyelésével kapcsolatban rendszerint az oldatban lévő kromoforok azon elektronjainak pálya-, illetőleg a rezgési-energiája változik meg, amelyek a különböző molekulafajoknál azok alkotórészeit a homo- és heteropoláros, továbbá a koordinatív kötés révén egybekapcsolják, úgy az elektrolitoldatok szinképében előforduló sávok felvilágosítást adnak a kromofórok összetételén kívül a kromofóralkatrészek közötti kötés természetére és annak erősségére nézve is. Különösen abban az esetben, ha az oldószerül használt közeg összetételét és hőmérsékletét mennél tágabb határok között változtatjuk. Hogy mindezek a kérdések kísérletileg mi módon közelíthetők meg, annak megvilágítása lesz a következő dolgozatoknak a feladata.

Über das Absorptionsspektrum von starken Elektroliten.

Es wird der, auf das Absorptionsspektrum von starken Elektrolyten ausgeübte Lösungsmiteleinfluss behandelt und es werden die Aufgaben der experimentellen Forschung angegeben.

A. Kiss.

Az 1934 és 1935 években leírt új ásványfajok és ásványvarietások.¹

Közli: Dr. Zsivny Viktor.

Érk. 1936. IX. 17.

AHLFELDIT; Ni-szelenát; Colquechaca, Bolivia; R. Herzenberg; Zentralbl. f. Min. etc., A, 189, 1935 (+lőzetes közlés), ref.: Americ. Min., 20, 678, 1935, Min. Abstr., 6, 147.

AIDYRLIT; közelítőleg $2\text{NiO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Aidirly, Kvarken mellett, Orenburg, Ural; M. N. Godlevsky; Mém. Soc. Russe Min., ser. 2, 63, 338–345, 1934, ref.: Americ. Min., 21, 269, 1936, Min. Abstr., 6, 150–151.

AMMONIOBORIT nevet javasolja G. D'Achiardi (Proc. Verb. Soc. Toscana Sci. Nat., 43, 82–89, 1934, ref.: Min. Abstr., 6, 153) egy újabb, közelebből meg nem vizsgált ammoniumborátra (Toszkána), mert a Schaller-féle eredeti „ammonioborit” (lásd az 1930–1931.-ik évi jegyzéket: M. Chem. Folyóirat, 38, 79–81) szerinte elváltozott larderellit.

¹ Az új szinonimák és pusztán új elnevezések (pl. Herzenbergit) nincsenek felvéve. Az 1930 és 1931., illetőleg 1932 és 1933. évi jegyzék a M. Chem. Folyóirat 38-ban 79–81., ill. 40-ben 43–47. oldalon.

ATTAPULGIT; $x[9\text{SiO}_2 \cdot 6(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ca})\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}] + y[9\text{SiO}_2 \cdot 2(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, $x:y < 1$, illetve (a második közlemény szerint) $(\text{OH})_2\text{H}_2 \cdot (\text{Mg}_2\text{Al}_{1/3})\text{Si}_3\text{H}_4\text{O}_{10}$ összetételű kallóföld; Mormoiron, Vaucluse, Franciaország és Attapulgis, Georgia, U. S. A.; J. de Lapparent; Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 201, 481–483, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 150, ill. loc. cit. 202, 1728–31, 1936.

AUROSIRID; Au és Os szilárd oldata szab. rendszerű Ir-ban; Ural (Pt királyvizes oldási maradékában); O Zviagincev; Compt. Rend. Acad. Sci. URSS, 4, 176–179, 1934, ref.: Americ. Min. 20, 740, 1935, Min. Abstr. 6, 51.

AUSTINIT; $\text{CaZn}(\text{OH})\text{AsO}_4$; Gold Hill, Utah; L. W. Staples; Americ. Min. 19, 608, 1934, 20, 112–119, 199–200, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 53. (Talán azonos a Brickerit-tel [F. Ahlfeld és R. Mosebach, Zentralbl. f. Min. etc., A, 287, 1936].)

BACALIT; a succinithez hasonló, de attól oldhatósági viszonyai-ban eltérő ásvány; Alsó-Kalifornia (=Baja California); J. Buddhue; Rocks and Minerals, 10, 170–171, 1935, ref.: Americ. Min., 21, 269, 1936.

BEIYINIT; összetétele nincsen megállapítva, valósz. ritka föld-fémeket tartalmaz; Beiyn Obo, Paoto-tól É.-ra, Belső-Mongólia; T. L. Ho; Bull. Geol. Soc. China, 14, 279–282, 1935, ref.: Americ. Min., 21, 214, 1936, Min. Abstr. 6, 151.

BISMOCLIT; BiOCl ; Steinkopf melletti Jackals Water környéke, Namaquaföld, Dél-Afrika; E. D. Mountain; Min. Magazine, 24, 59–62, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 813–814, 1935, előadás ref.-va Zentralbl. f. Min. etc., A, 155–156, 1935.

BLOCKIT; lényegben $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{Se}_2$; Hiaco-bánya, Colquechaca-tól KÉK.-re, Bolivia; R. Herzenberg, Zentralbl. f. Min. etc., A, 189, 1935 (előzetes közlés). R. Herzenberg és F. Ahlfeld, u. ott, 277–279, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 678, 1935, 21, 270, 1936, Min. Abstr., 6, 147.

BRANDAOSIT; $4\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 132–134.*

BOKSPUTIT; $6\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CO}_2$; Bokspüt-farm, Gordonia, Dél-Afrika; E. D. Mountain; Min. Magazine, 24, 62–64, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 814, 1935, előadás ref.-va: Zentralbl. f. Min. etc., A, 156, 1935.

BURKEIT; $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$; Searles Lake, California; W. F. Foshag; Americ. Min., 20, 50–56, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 53.

α -, β -, γ - és δ -**CHRYSOTIL** (δ -Chrysotil = iszkyldit) a chrysotilnak optikailag és részben kémiailag ill. kristályszerkezetileg egymástól eltérő módosulatai; F. V. Syromyatnikov; Bull. Soc. Nat. Moscou, új sorozat 42 (Geol. Sect. 12), 137–147, 563–573 (oroszul), 147–149, 547 (angolul), 1934, ref.: Min. Abstr., 6, 259.

CLINO FERROSILIT; FeSiO_3 ; Naivasha-tó, Kénia-Föld; Coso Mountains, California; Hrafninnuhryggur, Izland; Obsidian Cliff, Yellowstone Park; N. L. Bowen; Americ. Journ. Sci., 5 sorozat 30,

* Az ásvány 1934-ben iratott le, leírása azonban az idézett folyóiratnak 1933-ra szóló 19. kötetében csak később (1936?-ban) jelent meg.

481—494, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 260—261. (Az elméleti normatív FeSiO_3 -molekula megnevezésére a ferrosilit nevet már régebben ajánlották [lásd Spencer, Ninth list etc., Min. Magazine., 19, 340—341]. Mint önálló ásvány azonban csak most vált ismeretessé a FeSiO_3 .)

COBALTO-SPHÄROSIDERIT; Co-dús sphärosiderit; lelőhelye ismeretlen; R. Reissner; Zentralbl. f. Min. etc., A, 170—173, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 814, 1935, Min. Abstr., 6, 151.

ENELECTRIT; hihetőleg szénhidrogén; Chemahawin, Cedar Lake mellett, Manitoba; T. L. Walker; Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., No 36, 11—12, 1934, ref.: Americ. Min., 20, 195, 1935 (előadási referátum), Min. Abstr., 6, 52.

ÚJ FLUORFOSZFÁT (Ca- és Mg-é); Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 154—156. Kétes.*

GALENIT (U) (lásd U-galenit alatt).

GINORIT; $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Sasso Pisano, Toszkána; G. d'Achardi; Periodico di Min., 5, 22—32, 1934, ref.: Min. Abstr., 5, 484.

HETEROFILIT; $\text{H}_8\text{K}_4\text{Fe}_4\text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{35}$ összetételű csillám; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 126—129.*

HYDROCALUMIT; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Scawt Hill, Co. Antrim, Írország; C. E. Tilley; Min. Magazine, 23, 607—615, 1934, ref.: Americ. Min., 20, 316, 1935.

(HYDROHETAEROLIT; $2\text{ZnO} \cdot 2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sterling Hill, New Jersey, U. S. A.; Ch. Palache; Prof. Paper U. S. Geol. Survey, No. 180, 49, 53, 1935; ref.: Min. Abstr., 6, 261. [Az ásvány tulajdonképpen már 1877 óta ismeretes s a $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ összetételű ásvánnyal együtt hetaerolit néven szerepelt az irodalomban. Ez utóbbitól megkülönböztendő ásványként Palache [loc. cit.] hydrohetaerolit néven vezette be az irodalomba. A hetaerolit elnevezést Palache a fentemlített anhidrikus ásványra tartja fenn.]

HYDROXYLAPATIT; $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$; Kemmlen, Hospental mellett, Uri-kanton, Svájc; C. Burri, J. Jakob, R. L. Parker és H. Strunz; Schweiz. Min. Petr. Mitt., 15, 327—393, 1935, ref.: Americ. Min., 21, 269, 1936. (A $\text{Ca}_4(\text{CaOH})(\text{PO}_4)_3$ -t mint lehetséges izomorf apatitmolekulát Schaller már 1912-ben [U. S. Geol. Surv. Bull., 509, 100] hydroxylapatitnak nevezte el; utóbb szintetikusán előállították, de mint önálló ásvány [tisztá $\text{Ca}_4(\text{CaOH})(\text{PO}_4)_3$] csak most vált ismeretessé.)

ISHKYLDIT; Ishkylidino, Orskho-Khalilovo régió, Közép-Volga körzet, Oroszország (lásd δ -Chrysotil alatt; újabb vizsgálat [F. V. Syromyatnikov; Americ. Min. 21, 48—54, 1936] szerint a chrysotil eme strukturális módosulatának kémiai összetétele $\text{H}_{20}\text{Mg}_{15}\text{S}_{11}\text{O}_{47}$ képlettel fejezhető ki, mely több kovasavat tartalmaz, mint a normális szerpentin-formula).

JACHYMOVIT (kétes); $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (közel áll a Cuprosklodowskithoz); Joachimstal (= Jáchymov); R. Nováček; Věstník Král. České Spol. Nauk (Mém. Soc. Roy. Sci. Bohême), Cl. 2, No 7, 36 pp., 1935, ref.: Min. Abstr. 6, 148.

* Lásd a 191. oldalon levő lábjegyzetet.

(Khibinit); a lovchorrittal rokon ásvány; Khibina Tundra; I. K. Khazanovich; Razvedka Nedr, 4, No 1, 28, 1935, Chem. Abstr., 29, No 14, 4702, 1935, ref.: Americ. Min. 21, 269, 1936. Új ásvány?)

KisCELLIT; S-tartalmú szénhidrogén; Újlak (Budapest); L. Zechmeister, G. Tóth és A. Koch; Zentralbl. f. Min. etc., A, 60—61, 1934, Mat. és Term.-tud. Értesítő, 51, 502—505, 1934, ref.: Americ. Min. 20, 315, 1935, Min. Abstr., 5, 485—486.

Kobalt-Oligonspat (lásd Cobalto-Sphärosiderit alatt).

Lindgrenit; $2\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; Chuquicamata, Chile; Ch. Palache; Americ. Min., 20, 187, 484—491, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 54, 147—148.

Lusakit; $\text{H}_2\text{O} \cdot 4(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})\text{O} \cdot 9(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ (= Co-tartalmú staurolit); Lusaka táján, É.-Rhodesia, Közép-Afrika; A. C. Skerl, F. A. Bannister és A. W. Groves; Min. Magazine, 23, 598—606, 1934, ref.: Americ. Min., 20, 316, 1935.

Magnesium Chlorophoenicit; $(\text{Mg}, \text{Mn})_3 \text{As}_2\text{O}_8 \cdot 7(\text{Mg}, \text{Mn})(\text{OH})_2$; Franklin, New Jersey, U. S. A.; Ch. Palache; Prof. Paper U. S. Geol. Survey, No. 180, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 261.

Mangualdit; $3[(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ca}, \text{Mg})] \text{O} \cdot \text{F}_2\text{O}_5$; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 141—142.*

Maxixeberyll; sötét kobaltkék, B-tartalmú alkáliberyll; Maxixe-bánya, Piauihy-folyó, Arassuahy-tól délre, Minas Geraes, Brazília; K. Schlossmacher és H. Klang; Zentralbl. f. Min. etc., A, 37—44, 134—139, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 740, 1935; (lásd még G. O. Wild; Zentralbl. f. Min. etc., A, 38—39, 1933).

Mercallit; KHSO_4 ; Vezúv; G. Carobbi; Rend. R. Acc. dei Lincei, 21, 385—393, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 148.

Mesquitelit; $9\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Mangualde- (közlelebből: Mesquitela-) környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 136—138.*

(Metagreenalit); Mesabi iron range, Minnesota, U. S. A.; F. Jolliffe [Americ. Min., 20, 411, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 152] szerint az általa amorfnak tartott greenalit $[3\text{FeO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ kristályos módosulata. — Újabb vizsgálatok szerint [J. W. Gruner, Americ. Min., 21, 449—455, 1936] a greenalit is kristályos, csak finomabb szemcséjű a metagreenalitnál s összetételük közel $9\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [vasszerpentin].)

Metatriplit; $3\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{RO} \cdot 2\text{RF}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{R}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Mn}$, $\text{R}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mg}$; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 146—149.*

Mindigit; kb. $9\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ vagy $2(\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Mindigi, Kongo; L. De Leenheer; Natuurwetensch. Tijdschr., 16, 237—241, 1934, ref.: Americ. Min., 20, 813, 1935, Min. Abstr. 6, 52.

Neopurpurit; $7\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{R}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Mn}$, $\frac{\text{Fe}}{\text{Mn}} > 1$, a lithiophillit elváltozási terméke; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 149—151.*

* Lásd a 191. oldalon levő lábjegyzetet.

OBORIT; összetétele nincsen meghatározva, valósz. ritka föld-fémeket tart.; Bei Yin Obo, Paoto-tól É.-ra, Belső Mongólia; T. L. Ho; Bull. Geol. Soc. China, 14, 279—282, 1935, ref.: Americ. Min., 21, 214, 1936, Min. Abstr. 6, 151.

(PARAWOLLASTONIT; monoklin β - CaSiO_3 ; Monte Somma, Olaszország; M. A. Peacock; Americ. Journ. Sci., 5. sor., 30, 495—529, ref.: Min. Abstr., 6, 260. [Tulajdonképen régebben ismert ásvány s egyike annak a két fajnak, melyre Peacock (loc. cit.) 1935-ben a régi, tágabb értelemben vett „wollastonit“-ot szétválasztotta; a másik faj, a szűkebb értelemben vett wollastonit: triklin β - CaSiO_3].)

PSEUDO-COPIAPIT; a copiapit kristálytanilag eltérő változata; H. Ungemach; Bull. Soc. Franç. Min., 58, 97—221, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 149.

PSEUDOPALAIT; $6\text{RO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{R} = (\text{Mn}, \text{Fe}) (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}_2)$, $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}} = \frac{5}{2}$, a lithiophillit elváltozási terméke; Mangualde környéke, Portugália; A. M. de Jesus; Com. dos Serv. Geol. de Portugal, 19, 151—152.*

REPOSSIT; $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$; Olgiasca, Olaszország; E. Grill; Periodico di Min., 6, 19—23, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 740, 1935, Min. Abstr., 6, 52.

SAHLINIT; $12\text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{PbCl}_2$; Långban, Svédország; G. Aminoff; Geol. Förening. Stockholm Förhandl., 56, 493—494, 1934, ref.: Americ. Min., 20, 315, 1935, Min. Abstr., 6, 51—52.

STEIGERIT; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Gypsum Valley, S. Miguel Co., Colorado, U. S. A.; E. P. Henderson; Americ. Min., 20, 769—772, 1935, Min. Abstr. 6, 260.

(TAOSIT; talán „corindon (korund) ilménifére“ és valószínűleg azonos egy Jackson által (l. Hintze Hdb., I, 2, 1776) ferroaluminátnak gondolt chesteri ásvánnyal; Samos-sziget és Chester, Massachusetts, U. S. A.; J. de Lapparent; Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 201, 154—157, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 150.)

TODOROKIT; $2(\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 3(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$; Todoroki-bánya, Hokkaido, Japán; T. Yoshimura; Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Sapporo, Ser. 4, 2, 289—297, 1934, ref.: Min. Abstr. 6, 53.

(TRIEUIET; $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; „Star of Congo“-bánya, Katanga, Belga-Kongo; L. De Leenheer; Natuurwetensch. Tijdschr., 17, 91—95, 1935, ref.: Americ. Min., 21, 270, 1936. [A. Schoep heterogenitnek tekintette.]

U-GALENIT; Pb^{206} ólom-izotópnak megfelelő galenit; Bedford, New-York és Nagy Medve-tó, Kanada; P. F. Kerr; Americ. Min., 20, 443—450, 1935, ref.: Min. Abstr., 6, 52. (V. ö. Ch. S. Piggot; Journ. Geol. Chicago, 42, 641—645, 1934, ref.: Min. Abstr., 6, 34.)

β -URANOPILIT (kétes); $6\text{UO}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Joachimstal, Csehország; R. Nováček; Věstník Král. Česká Spol. Nauk, tř. (oszt.) II., No 7, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 813, 1935, Min. Abstr., 6, 148.

β -URANOTIL (kétes); összetétele: $\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ azonos a normális uranotiléval, de optikai tulajdonságai ezétől különböznek;

* Lásd a 191. oldalon levő lábjegyzetet.

Joachimstal; R. Nováček; Věstník Král. České Spol. Nauk, tř. (oszt.) II., No 7, 1935, ref.: Americ. Min., 20, 813, 1935, Min. Abstr., 6, 149.

(„X-ÁSVÁNY“; ferro-magnézium-ferri-hidrometaszilikát (?), a greenalit egyik elváltozási terméke; Mesabi iron range, Minnesota, U. S. A.; F. Jolliffe; Americ. Min., 20, 207, 411—412, 1935. Új vagy kevésbé ismert ásvány.)

Pótlás az 1930—1931. évi jegyzékhez.*

BALKHASHIT; a coorongithoz hasonló bitumen-féleség; Balkas-tó, Szibéria; S. V. Kumpan; Bull. Geol. Prosp. Service USSR, 50, No 7, 95, 100, 1931; továbbá G. L. Stadnikov és Z. Vosdshinskaja, Brennstoff-Chemie, 11, 414, 1930, G. L. Stadnikov, u. o. 14, 227, 1933.

GIRNARIT (lásd az 1932—1933. évi jegyzékben).

KHLOPINIT (bizonytalanul definiált ásvány); $M_2Nb_2TiO_9 \cdot H_2O$ (M = főleg Y; a Nb-ot részben Ta helyettesíti; U-t és Fe^{III} -at is nagyobb mennyiségben tartalmaz); Khilok, Transzbajkália, Szibéria; I. E. Starik és N. M. Segel; Trudui Central Geochemical Laboratory, Leningrad és Moszkva, 43—50, 1931 és 1932-re; I. E. Starik, Problems of Soviet Geology, 3, no. 7, 70—78, 1933; ref.: Min. Abstr., 6, 258.

ROSICKÝIT (lásd az 1932—1933. évi jegyzékben).

SCAWTIT (lásd az 1932—1933. évi jegyzékben).

ÚJ URÁNÁSVÁNY (lásd az 1932—1933. évi jegyzékben).

VANADINNIÓBÁT (ritka földfémeké, főleg yttriumé) (késes); Piracuruca, Parnahybától délre, Piauhya-állam, Brazília; E. Rimann; N. Jahrb. f. Min. etc., Beilage-Bd., 64 A, 423—436, 1931.

ZINKTARTALMU CHROMIT; Ramberget és Värnäs fjeld, Hestmandösziget közelében, Norvégia; M. Donath; Americ. Min. 16, 484—487, 1931.

Pótlás az 1932—1933. évi jegyzékhez.**

CHROM-BEIDELLIT; beidellit 5.02% Cr_2O_3 -dal; Cheghet-Lakhran-völgy, É.-Kaukázus; D. P. Serdiuchenko; Mém. Soc. Russe Min., Ser. 2, 62, 376—391, 1933, ref.: Americ. Min., 20, 541, 1935.

CHROM-NONTRONIT; nontronit 1.12% Cr_2O_3 -dal; Bolshaia-Labafolyó, továbbá Gedmyshkh- és Cheghet-Lakhran-völgyek, É.-Kaukázus; D. P. Serdiuchenko; Mém. Soc. Russe Min., Ser. 2, 62, 376—391, 1933, ref.: Americ. Min., 20, 541, 1935.

(**CLINO GUARINIT**; a guarinit ($CaTiSiO_5$) monoklin varietása; G. Cesàro; Mém. (in 8) Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci., 12, fasc. 3, 1—29, 1932, ref.: Min. Abstr., 5, 426. [Tulajdonképpen régebben ismert ásvány s egyike a Cesàro által újabban megkülönböztetett két guarinit varietásnak (rombos = orthoguarinit, monoklin = clinoguarinit; az első kétségtelenül nem egyéb, mint a másodiknak ikresen összenőtt alakja).])

* Lásd M. Chem. Folyóirat, 33, 79—81, 1932.

** Lásd M. Chem. Folyóirat, 40, 43—47, 1934.

EICOTURMALIN; hasonló a turmalinhoz, de opt. 2-tengelyű s bört nem tartalmaz; W. N. Lodochnikov; Problems of Soviet Geology, 2, 132, 148, 1933.

IGALIKIT; közel $\text{NaKAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Igaliko tája, D.-Grönland; Meddel. om Grönland, 92, No 9, 1933, ref.: Americ. Min., 20, 138, 1935, Min. Abstr., 5, 484—485.

JANIT; víztartalmú (Fe^{III} , Al), (Ca, Mg, Na_2) szilikát; Janowa Dolina-völgy, Wolhynia; St. J. Thugutt; Arch. de Minér. de la Soc. Sc. et des Lettres de Varsovie, 9, 93—98, 1933, ref.: Americ. Min., 20, 314—315, 1935, Min. Abstr., 5, 485.

KÁLI-MONTMORILLONIT; montmorillonit-hoz hasonló ásvány; $4\frac{1}{2}\%$ K_2O -dal és kevesebb vízzel; Koch Valley és Twin City Brick Plant, St. Paul, Minn., U. S. A.; V. T. Allen; Journ. of Geol. Chicago, III, 40, 259, 1932.

MANGÁN-ANTOPHYLLIT; Bald Knob, É.-Karolina, U. S. A.; C. S. Ross és P. F. Kerr; Americ. Min., 17, 17, 1932, ref.: Min. Abstr., 5, 51.

NAUJAKASIT; közel $\text{HNa}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$; Naujakasik, Tunugdliarfik-fjord, DNy.-Grönland; O. B. Böggild; Meddel. om Grönland, 92, No 9, 1933, ref.: Americ. Min., 20, 138, 1935, Min. Abstr., 5, 485.

NEUQUENIT; aszfalt-varietás; Neuquen Territory, Argentina; A. W. Allen; Engin. & Mining Journ., New-York, 133, 566, 1932.

NEPHRITOID; szerpentin-varietás (J. Fromme [1909] nephritoidja: kompakt aktinolit); G. P. Barsanov; Trav. Inst. Lomonosoff, Acad. Sci. Leningrad, No 2, 5, 1933.

(ORTHOGUARINIT); a guarinit (CaTiSiO_5) rombos varietása; Cesàro; 1932. [Lásd a clinoguarinitet.]

PARACOQUIMBIT (a coquimbit új romboédes változata); kémiai összetétel mint a coquimbité; Tierra Amarilla, Chile; H. Ungemach; Compt. R., 197, 1133, 1933, Bull. Soc. Franç. Min., 58, 209—213, 1935, ref.: Americ. Min., 19, 287, 1934, 21, 332, 1936, Min. Abstr., 5, 390. Nem azonos J. Klvaňa (1822) paracoquimbit-jével (ref.: L. J. Spencer, Min. Mag., 19, 346, 1922), melytől kémiai összetételében lényegesen eltér.

URANOTHORIANIT; U-ban rendk. dús thorianit változat; Easton, Pa., U. S. A.; R. C. Wells, J. G. Fairchild és C. S. Ross; Americ. Journ. Sci., Ser. 5, 26, 47 (lábjegyzet), 1933.

(„X-ÁSVÁNY“); összetétele [talán $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?] közel áll a becquerelitéhez és a schoepitéhez [lehetséges, hogy új ásvány]; Nagy Medvetó, Kanada; Ch. Palache és H. Berman, Americ. Min., 18, 20—23, 1933, ref.: Min. Abstr., 5, 333; Ch. Palache, Americ. Min., 19, 311—313, 1934, ref.: Min. Abstr., 6, 90.)

Helyreigazítás: **STEWARTIT** 1911-ben iratott le s így törölendő az 1932—1933. évi jegyzékből.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelvényeket haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környéki Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

1961 MAJ-2

1971 MAJ-2